

## РЕШЕНИЕ

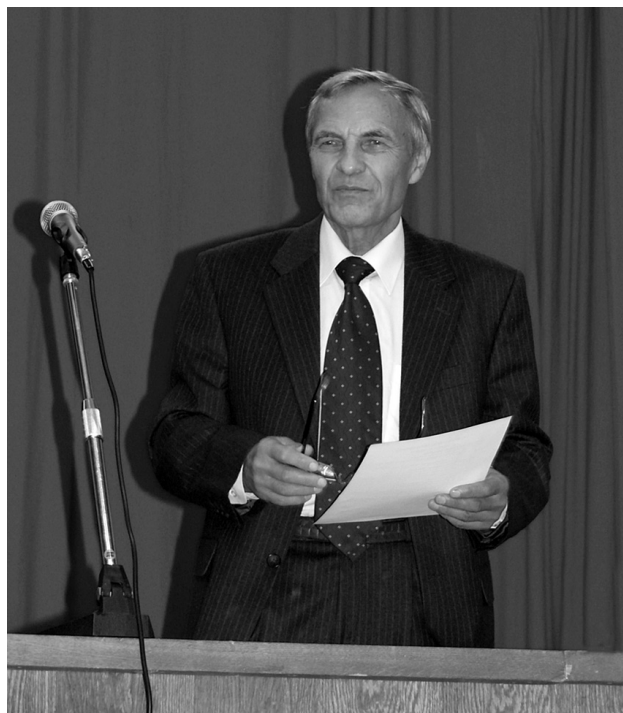
### 6 Всероссийской школы-конференции

#### «НЕЛИНЕЙНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОБЛЕМЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ (ИНДУСТРИЯ НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛЫ)»

В период с 14 по 19 октября 2007 г. в г. Воронеже на базе Воронежского государственного университета проведена 6 Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)», основной задачей которой был анализ и обобщение достижений научных коллективов России и других стран по следующим направлениям:

1. Фундаментальные основы создания дискретных и компактных наноматериалов;
2. Моделирование процессов самоорганизации в синтезе наноматериалов и в создании наноструктур;
3. Перспективные технологические процессы создания наноматериалов (керамические и композиционные материалы конструкционного и функционального назначения, наноструктурированные металлические системы, функциональные плёночные наноструктуры, неорганические покрытия);
4. Размерный эффект и свойства наноматериалов;
5. Процессы фазового и внутрифазового старения наноматериалов;
6. Развитие методов анализа наноструктур.

В работе школы-конференции приняли участие 115 ученых России, Украины, Белоруссии. Для чтения лекций по направлениям были при-



глашены ученые ведущих научных школ, которые на пленарных заседаниях прочитали 20 лекций. На заседаниях трех секций представлено 89 стендовых докладов. Была организована устная презентация докладов аспирантов и студентов, на которых в течение двух дней было сделано 36 сообщений представителями ВУЗов и академических институтов городов Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Томска, Воронежа, Харькова, Тамбова, Белгорода, Твери, Апатитов. Двенадцать лучших докладов студентов и аспирантов по представлению комиссии программного комитета отмечены грамотами. Участники школы-конференции ознакомились с работой научных лабораторий ВГУ.

На заключительном заседании школы-конференции отмечено, что представление широкого спектра тем к обсуждению было полезным для ее участников. Доклады представителей известных научных школ были оригинальными и соответствовали мировому уровню исследований в области индустрии наносистем и материалов. В тоже время, недостаточно внимания уделено приклад-



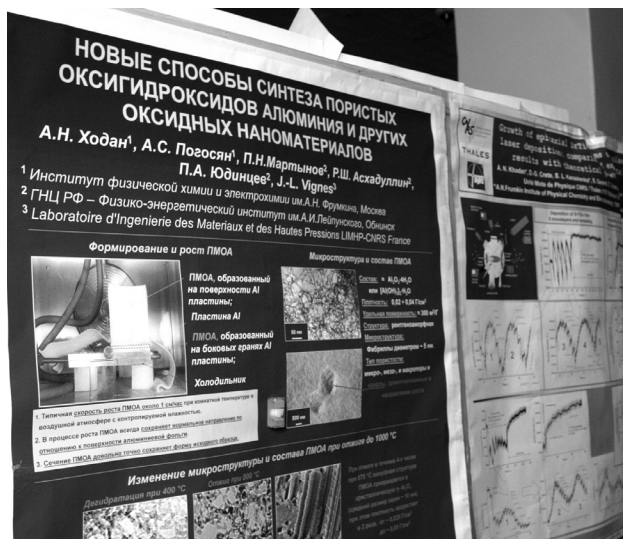
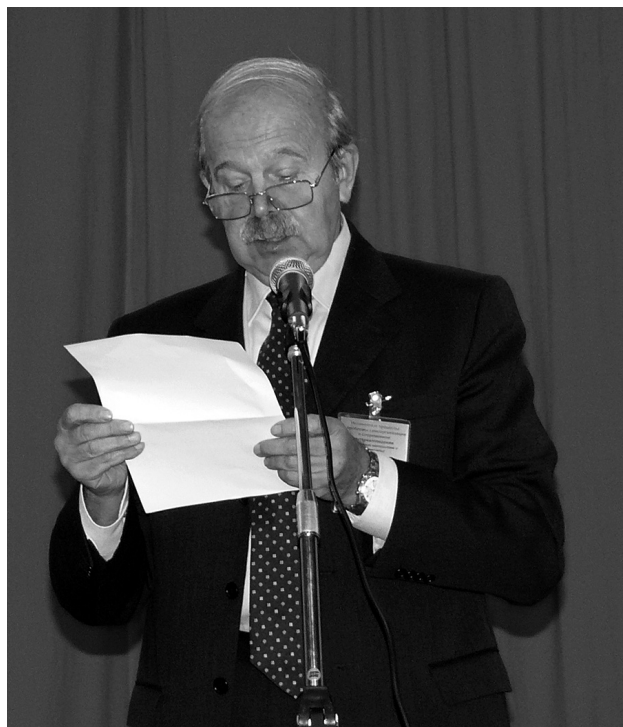
ному аспекту обсуждаемых проблем. Во многих представленных секционных докладах при оригинальности постановки задач и достигнутых результатах ощутимо недостаточное обеспечение научных коллективов современным аналитическим оборудованием.

**Принято следующее:**

1. Считать программу конференции выполненной полностью.
2. Целесообразно распространение опыта устной презентации стендовых докладов молодых участников конференции.
3. Рекомендовать организацию внепрограммных «круглых столов» по темам, предложенным к обсуждению участниками конференции.
4. В программе очередной школы-конференции предусмотреть блок докладов по итогам работ, проводимых в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы”, с акцентом на практическую реализацию результатов научных исследований.
5. Утвердить Предложения по повышению уровня подготовки научных и научно-педагогических кадров и привлечению молодежи к участию в перспективных научных исследованиях по приоритетным направлениям развития науки и техники (Приложение 1).

**Считать целесообразным:**

- тематику очередной школы-конференции сузить, скорректировав ее название: «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в наносистемах и наноматериалах»;
- очередную 7 Всероссийскую школу-конференцию по этой проблеме провести в 2009 году в г. Воронеже на базе Воронежского госуниверситета.



## ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ УРОВНЯ ПОДГОТОВКИ НАУЧНЫХ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ И ПРИВЛЕЧЕНИЮ МОЛОДЕЖИ К УЧАСТИЮ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО ПРИОРИТЕТНЫМ НАПРАВЛЕНИЯМ РАЗВИТИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ

В целях развития научного потенциала страны и активизации научных исследований по приоритетному направлению «Индустрия наносистем и материалы» конференция считает целесообразным:

- организацию в ведущих университетах страны системной подготовки специалистов всех уровней в области нанотехнологий, наноматериалов и наносистем;
- создание в регионах на базе классических университетов научно-инновационных центров развития индустрии наносистем и материалов, объединяющих соответствующие кафедры, научные лаборатории, технопарки и центры коллективного пользования дорогостоящим технологическим и аналитическим оборудованием;
- организацию подготовки квалифицированных пользователей уникальным исследовательским и технологическим оборудованием;
- развитие материальной базы ведущих университетов регионов для выполнения современного уровня исследований в области нанотехнологий и создания перспективных материалов;
- развитие системы кооперирования ресурсов вузов в пределах региона для создания базы подготовки специалистов и проведения научных исследований в области индустрии наносистем и материалов;
- распространение системы подготовки специалистов по направлению «Химия, физика и механика материалов», сложившейся на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова;
- ежегодное проведение в регионах научных школ для молодых ученых, аспирантов и студентов по направлению «Индустрия наносистем и материалы» с приглашением к чтению лекций ведущих ученых страны.



## БЕЗРЕАГЕНТНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРЕБРА

© 2007 М. Д. Веденяпина, Ю. Н. Еремичева, В. П. Паутов, А. А. Веденяпин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

Поступила в редакцию 19.01.07

Исследована возможность электрохимической окислительной деструкции коллоидного раствора желатин-серебро. Показано, что свежее полученный раствор может быть с высокой эффективностью окислен на платине или ОРТА с выделением осадка, содержащего до 99% серебра, находящегося в исходном растворе. Состаренный коллоидный раствор не подвергается окислению. Серебро из такого раствора может быть выделено методом электрокоагуляции.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема разрушения коллоидных растворов серебра, образующихся в производстве фотобумаг, и выделение драгметалла из них представляет собой важную практическую задачу. Обычно на эти цели в производстве расходуется значительное количество реагентов и тепла. В настоящей работе была сделана попытка осаждения серебра из коллоидных производственных промывных стоков, используя электрохимический метод.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию подвергали растворы, содержащие эмульгированное серебро, соединения серебра и желатина. Исследовалось два вида стоков: взятые непосредственно из цеха по производству фотобумаг (А) и взятые из отстойника после нахождения в нем в течение месяца (Б). Содержание серебра в стоках составляло 21.5 (А) и 6.5 (Б) мг/л. Выделение серебра проводили в двухэлектродной ячейке с рабочим объемом 100 мл с катодом из нержавеющей стали и анодом из стали Ст-31, платины и ОРТА.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что серебро может быть выделено из желатиновой фотографической эмульсии путем взаимодействия с протеологическими добавками, например, биопразы в щелочной среде [1]. Разрушить коллоидный раствор и добиться осаждения металла можно также химическим окислением [2]. В связи с этим была сделана попытка анодного окисления раствора желатина с выделением Ag в осадок. Окисление раствора А проводили в ячейке

с ОРТА. Для улучшения электропроводности в 1 л раствора было добавлено 5 мл 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По ходу опыта ток возрастал до 0.25 А (рис. 1). После 60 минут электролиза раствор стал прозрачным, а на дне ячейки собрался осадок, в расчете 50 мг/л раствора. Содержание Ag в растворе при этом упало до 0.19 мг/л, что отвечает выделению 99% драгметалла. Весь выделившийся Ag находился в осадке.

Уменьшение объема H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавляемого к рабочему раствору, до 2 мл на 1 л раствора привело к снижению тока электролиза (рис. 1). Анализ раствора после 90 минут электролиза показал, что содержание в нем Ag упало до 0.14 мг/л. Здесь также практически все серебро перешло в осадок, однако масса осадка в этом опыте возросла до 100 мг.

Близкие результаты были получены при использовании Pt анода: масса осадка здесь состав-

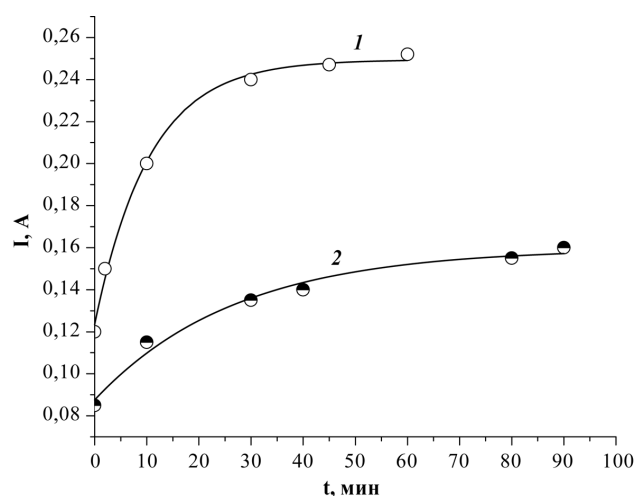


Рис. 1. Изменение силы тока в течение анодного окисления коллоидного раствора А. Добавка H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 (1) и 0.25 (2) мл.



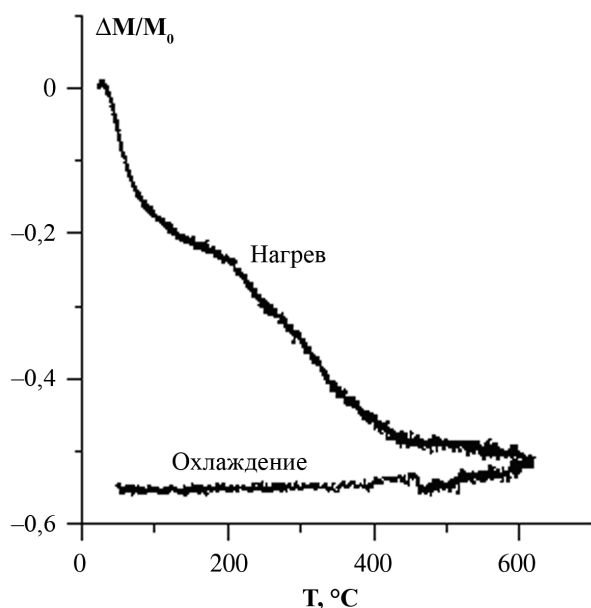
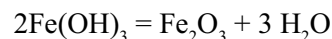


Рис. 2. Термогравиметрический анализ осадка, образующегося при электрохимической обработке раствора Б.

ляла 50—150 мг, включая в себя до 99% Ag, находящегося первоначально в растворе.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что коллоидный раствор желатин — серебро может быть разрушен не только путем его химического окисления, но и окислением на аноде. При этом практически все количество серебра захватывается образующимся осадком.

Электроокисление второго вида стоков, выдержанных в отстойнике (Б), показало, что платиновый анод и ОРТА не способны к их эффективному окислению. Выделение Ag происходило только при применении анодов из стали Ст-31. В ходе электроокисления происходило интенсивное растворение стального анода, осаждение серебра на катоде и образование черного осадка. В опытах с анодом площадью 20 см<sup>2</sup> и током 0.3 А за 60 минут образовалось в расчете на 1 л 100—110 мг осадка, состоящего в основном из гидроксида железа. Остаточное содержание Ag в растворе при этом составляло 0.22—0.53 мг/л. Таким образом, из обрабатываемого раствора выделено было 92—96 % драгметалла. Химический анализ показал, что масса выделившегося серебра распределялась между катодным осадком и шламом в отношении от 10 : 1 до 5 : 1. Собранный шлам был прокален в термогравиметрической установке до 600 °С. Было найдено, что шлам ступенчато теряет вес, и при 450 °С убыль веса составляет 50% (рис.2). Такая потеря веса отвечает реакции



и соответствует сделанному выше выводу, что исследуемый осадок состоит в основном из гидроксида железа. Обработкой шлама азотной кислотой удастся перевести Ag в раствор и доосадить его на катод.

Таким образом, найдено, что свойства коллоидного раствора желатин — серебро сильно зависят от времени его старения. Свежий раствор может быть эффективно окислен с выделением практически всего серебра в осадок, а состаренный раствор не подвержен анодному окислению. Ag из него может быть выделено только в процессе электрокоагуляции в основном в виде катодного осадка.

На основании полученных лабораторных данных были произведены ориентировочные расчеты параметров рабочего электролизера объемом 1 м<sup>3</sup> (табл. 1). Затраты электроэнергии на очистку стоков

Таблица 1

Параметры электролизера с анодами из ОРТА и платинированного титана

Наименование параметра	Значение параметра
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2
Объемная плотность тока А/дм <sup>3</sup>	2
Рабочий объем электролизера, м <sup>3</sup>	1
Общая площадь анодов, м <sup>2</sup>	10
Габариты анодов, м × м	1 x 1
Количество анодов	5
Количество катодов	6
Материал анодов	Платинированный титан, ОРТА
Материал катодов	Нержавеющая сталь
Толщина покрытия анодов платиной, мкм	3
Общий вес платины в анодах, г	630
Рабочий ресурс, лет	10
Расход электроэнергии на 1 м <sup>3</sup> стока, кВт-час	8

А в условиях непрерывного повышения общей силы тока в электролизере периодического действия определялись интегрированием площадей, лежащих под зависимостью тока от времени (см. рис. 1). Было найдено, что потребляемая мощность для очистки 1 м<sup>3</sup>. стока составляет 6.8—7.4 кВт-часа при остаточной концентрации серебра 0.14—0.21 мг/л.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ извлечения серебра из растворов // Пат. 3 982934 США, С22В 11/00, 1984.
2. Габисония Л.В., Тушарашвили Р.Г. // Изв. АН Грузии. Сер. Химия. 2003. Т. 29. 319.

## ЭФФЕКТЫ ГАЗОФАЗНОЙ 3D-НУКЛЕАЦИИ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ $\text{H}_3\text{O}^+$ НА ЗОЛОТЕ, СЕРЕБРЕ, МЕДИ И СПЛАВАХ Ag-Au, Cu-Au. I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2007 И. А. Гуторов, А. В. Введенский, Н. Б. Морозова

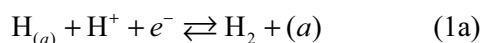
Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.09.2007

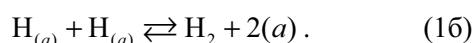
Осуществлено теоретическое описание эффекта газозной 3D-нуклеации в кинетике реакции катодного выделения водорода. Получен алгоритм выделения потока нуклеации из общего тока, найденного в потенциостатических измерениях. Построена система критических координат линеаризации хроноамперограмм для разных моделей нуклеации, показана их инвариантность к природе перемещающейся по поверхности электрода частицы: H или  $\text{H}_2$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Электрокаталитическая реакция выделения водорода (РВВ) одна из наиболее изученных в феноменологической электродной кинетике [1—10]. Обычно выделяют два основных маршрута: Фольмера-Тафеля и Фольмера-Гейровского, отличающиеся природой последующей за разрядом<sup>1</sup>  $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{(a)}$  стадии удаления ад-атомов водорода — электрохимической десорбции:



или рекомбинации:



Адсорбция атомарного водорода металлом, в той или иной мере обычно осложняющая РВВ, является достаточно медленной, поэтому ее влияние на кинетику реакции в основном реализуется через изменение степени заполнения  $\theta_{\text{H}}$  поверхности. Затруднения в диффузионном подводе  $\text{H}^+$  в зону реакции проявляются лишь в весьма разбавленных растворах или при очень высоких катодных перенапряжениях; обе ситуации в работе не рассматриваются.

Считается, что в РВВ, протекающая в стационарном режиме поляризации, в зависимости от природы металла лимитируется стадией разряда, электрохимической десорбции или рекомбинации, либо протекает в режиме смешанной кинетики. Возможные кинетические затруднения РВВ на этапе формирования газовой фазы считаются ма-

лыми [6], а потому обычно игнорируются<sup>2</sup>. В то же время, очевидно, что при определенных условиях они могут быть выявлены, например, с помощью нестационарных электрохимических методов исследований на металлах, где возможно образование достаточно крупных газовых пузырьков.

Опираясь на представления, впервые развитые в [11], можно полагать, что пузырьки  $\text{H}_2$  зарождаются не равномерно по всей поверхности катода, а лишь в определенных точках, куда молекулярный (либо атомарный) водород поступает путем поверхностной диффузии.

Задача работы: теоретическое описание эффекта газозной 3D-нуклеации в кинетике РВВ, протекающей по маршруту Фольмера-Тафеля.

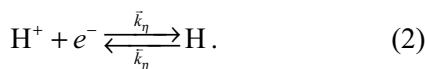
Медь, серебро и золото характеризуются средней величиной водородного перенапряжения  $\eta$  [12, 13], при этом в стационарном режиме поляризации лимитирующей обычно является стадия разряда [14—19]. Немаловажно, что Ag и Au отличаются пониженной, в сравнении с иными металлами, гидрофильностью [20, 21]. Последнее, согласно [6, 22], способствует образованию более крупных пузырьков водорода до их отрыва от поверхности катода. Это в свою очередь, увеличивает интервал времени, необходимый для более надежной регистрации проявлений нуклеационного эффекта на  $i, t$ -кривых, где  $i$  — плотность тока.

Примем, для определенности и как более веро-

<sup>1</sup> Природа донора протона для последующего рассмотрения несущественна.

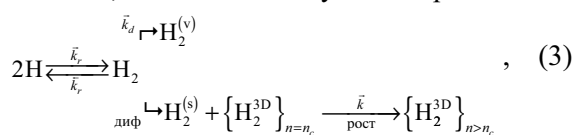
<sup>2</sup> На качественном уровне эта проблема обсуждалась в [7—10].

ятный, маршрут Фольмера-Тафеля течения РВВ, при этом стадию разряда/ионизации будем рассматривать как кинетически обратимую:

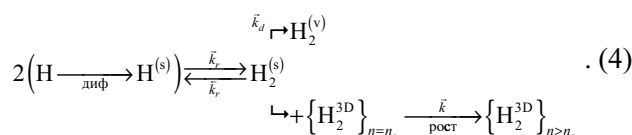


Эффективные константы скоростей  $\bar{k}_\eta$ , см/с и  $\bar{k}_\eta$ , с<sup>-1</sup> зависят, помимо  $\eta$ , от степени заполнения поверхности атомарным водородом.

Накопление на поверхности катода пузырьков водорода отразим схемами, отличающимися природой латерально перемещающейся, путем диффузии, частицы, а именно молекулы водорода:



или его ад-атома:



Здесь  $\{\text{H}_2^{3D}\}_n$  — пузырек, состоящий из  $n$  молекул водорода; индексы (s) и (v) отвечают положению  $\text{H}_2$  или  $\text{H}$  непосредственно у поверхности зародыша критического  $n_c$  или за критического размера и в объеме раствора;  $\bar{k}_r$ , см<sup>2</sup>/моль·с и  $\bar{k}_r$ , с<sup>-1</sup> — константы скоростей прямой и обратной реакций стадии рекомбинации;  $\bar{k}_d$ , с<sup>-1</sup> — константа скорости процесса молекулярной десорбции;  $\bar{k}$ , с<sup>-1</sup> — константа скорости стадии встраивания частицы в растущий зародыш.

а) *Латеральный перенос  $\text{H}_2$* . Изменение во времени числа молей  $n_{\text{H}_2}$  и  $n_{\text{H}}$  определяется балансом потоков ( $J$ , моль/с):

$$\frac{dn_{\text{H}_2}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [c_{\text{H}_2}(t)S(t)] = J_r(t) - J_d(t) - J_{\text{mcl}}(t) \quad (5)$$

$$\frac{dn_{\text{H}}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [c_{\text{H}}(t)S(t)] = 2J_{\text{H}^+}(t) - J_r(t), \quad (6)$$

где

$$J_{\text{H}^+}(t) = [\bar{k}_\eta c_{\text{H}^+}(t) - \bar{k}_\eta c_{\text{H}}(t)]S(t) \quad (7)$$

$$J_r(t) = [\bar{k}_r c_{\text{H}}^2(t) - \bar{k}_r c_{\text{H}_2}(t)]S(t) \quad (8)$$

$$J_d(t) = \bar{k}_d c_{\text{H}_2}(t)S(t) \quad (9)$$

$$J_{\text{mcl}}(t) = \frac{d}{dt} [n_{\text{H}_2}^{3D}(t)] = \frac{\rho}{M} \frac{d}{dt} [V_{\text{H}_2}^{3D}(t)] \quad (10)$$

$$S(t) = S_0 - S_{\text{H}_2}^{3D}(t; h)|_{h=0}. \quad (11)$$

Здесь  $n_{\text{H}_2}^{3D}(t)$  — количество водорода, входящего в состав газовых пузырьков;  $\rho$  и  $M$  — плотность и молекулярная масса  $\text{H}_2$ ;  $c_{\text{H}}(t)$  и  $c_{\text{H}_2}(t)$  — поверхностная концентрация ад-атомов и молекул водорода соответственно;  $S_0$  — полная истинная поверхность катода;  $S_{\text{H}_2}^{3D}(t; h)$  — площадь поверхности, полученной сечением колонии газовых пузырьков плоскостью, параллельной электроду и расположенной на высоте  $h$  от него;  $V_{\text{H}_2}^{3D}(t)$  — общий объем образующихся пузырьков.

Примем, что известные закономерности 3D-нуклеации и роста зародышей твердой фазы на инертной подложке в условиях потенциостатической поляризации применимы и к процессу образования пузырьков газовой фазы.

Учитывая перекрывание пузырьков методом Авраами-Колмогорова [22] и принимая во внимание, что часть пузырьков способна оторваться от поверхности катода во время опыта, можно показать, что

$$S_{\text{H}_2}^{3D}(t; h) = (S_0 - S_\infty) \left[ 1 - e^{-\frac{S_{\text{H}_2}^m(t; h)}{S_0 - S_\infty}} \right]. \quad (12)$$

Здесь  $S_{\text{H}_2}^m(t; h)$  — поверхность, которую занял бы пузырек без учета перекрывания;  $S_\infty$  — площадь поверхности электрода, свободная от пузырьков водорода при стационарном режиме поляризации, фактически при  $t \rightarrow \infty$ . Данный параметр определяется соотношением:

$$S_\infty = S_0 \frac{\bar{k}_s}{\bar{k}_s + \bar{k}_s}, \quad (13)$$

где  $\bar{k}_s$ , с<sup>-1</sup> и  $\bar{k}_s$ , с<sup>-1</sup> — формально-кинетические константы скорости процессов образования свободной поверхности за счет отрыва пузырьков и ее сокращения из-за 3D-нуклеации. Если возникающие в катодном процессе частицы новой фазы прочно сцеплены с электродом, как при электроосаждении металла, то  $\bar{k}_s \ll \bar{k}_s$ , соответственно  $S_\infty \approx 0$ . Специфика газофазной нуклеации в том, что  $\bar{k}_s \neq 0$ , а поэтому  $S_\infty \neq 0$ . Как результат, эффект перекрывания газовых пузырьков в величине свободной поверхности выражен менее резко, а ее стабилизация происходит тем раньше, чем выше отношение  $\bar{k}_s/\bar{k}_s$ .

Ограничимся рассмотрением двух ситуаций — с мгновенной и постоянно прогрессирующей скоростью генерации активных центров нуклеации. При этом число зародышей  $N(t)$ , возникающих к моменту времени  $t$  и способных к устойчивому росту, удобно представить в едином виде:

$$N(t) = N_0 (\bar{k}t)^v \Gamma \cdot e^{-\frac{v \cdot \Delta G_c(\eta)}{RT}} = N_0 (\bar{k}_f t)^v, \quad (14)$$

где  $N_0$  — число потенциальных центров нуклеации;  $\Gamma$  — фактор Зельдовича;  $\Delta G_c(\eta)$  — молярная энергия Гиббса процесса образования 3D-зародыша критического размера;  $\bar{k}_f, c^{-1}$  — эффективный параметр процесса роста, а  $v = 0$  или  $1$  соответственно при мгновенном или прогрессирующем режиме нуклеации.

В рамках подхода, предложенного в [23—25], максимально возможная, без учета перекрывания, площадь сечения колонии газовых пузырьков определяется выражением:

$$S_{H_2}^m(t; h) = \begin{cases} \left[ \pi N_0 \left[ \left( \int_0^t v_R(t') dt' \right)^2 - h^2 \right] \right. \\ \quad \text{(мгнов. нукл.)} \\ \left. \pi \int_0^t \left\{ \frac{dN(\tau)}{d\tau} \left[ \left( \int_\tau^t v_R(t') dt' \right)^2 - h^2 \right] \right\} d\tau \right. \\ \quad \text{(прогресс. нукл.)} \end{cases} \cdot (15)$$

Здесь  $v_R = dR(t)/dt$  — скорость радиального роста единичного зародыша радиусом  $R$ . Процесс роста, согласно [26, 27], может определяться стадией встраивания молекулы  $H_2$  в пузырек (кинетический режим) либо ее подводом к поверхности образующейся фазы (диффузионный режим). В обоих случаях

$$R(t) = \int_0^t v_R(t') dt', \quad (16)$$

но характер зависимости  $v_R$  от времени различен. Так, при кинетическом режиме роста:

$$v_R^{kin}(t) = \bar{k} c_{H_2}(t) \frac{M}{\rho}, \quad (17)$$

тогда как при диффузионном<sup>3</sup> [26]:

$$v_R^{dif}(t) = \frac{k_D^{1/2} D_s^{1/2}}{2t^{1/2}}. \quad (18)$$

где  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии молекулы  $H_2$ , а безразмерный параметр диффузионного переноса имеет вид:

$$k_D = 2M \left[ c_{H_2}(t) - c_{H_2}^{(s)} \right] / \rho l. \quad (19)$$

<sup>3</sup> Предполагается, что перенос  $H_2$  осуществляется в очень тонком приповерхностном слое толщиной  $l$ , как принято при описании поверхностной диффузии [28, 29].

Общий объем возникающих пузырьков водорода находится интегрированием:

$$V_{H_2}^{3D}(t) = \int_0^{R(t)} S_{H_2}^{3D}(t; h) dh. \quad (20)$$

Плотность тока поляризации задается соотношением:

$$i_H(t) = \frac{2FJ_{H^+}(t)}{S_0}. \quad (21)$$

Совокупность выражений (5) — (21) представляет сложную систему сцепленных интегро-дифференциальных уравнений, которая не имеет аналитического решения. Численный анализ показывает, что на  $i_H, t$ -зависимости при определенном соотношении параметров возникает характерный нуклеационный максимум.

Примем общие условия квазистационарности для стадий разряда/ионизации и рекомбинации:  $dn_H(t)/dt \approx 0$  и  $dn_{H_2}(t)/dt \approx 0$ , при этом  $2J_{H^+}(t) \approx J_r(t) \approx J_d(t) + J_{mcl}(t)$ , а  $J_d \approx const$ . Соответственно из (5), (6) и (21) следует, что

$$i_H(t) \approx i_H(0) + FJ_{mcl}(t)/S_0, \quad (22)$$

где

$$i_H(0) = 2FJ_{H^+}(0)/S_0 = 2F \left[ \bar{k}_\eta c_{H^+}^0 - \bar{k}_\eta c_{H_2}^0 \right], \quad (23)$$

поскольку  $J_{mcl}(0) = 0$ , а  $S(0) = S_0$ .

Получение в явном виде выражения для потока нуклеации требует еще двух допущений, а именно  $c_{H_2}(t) \approx c_{H_2}^0$  и  $S_\infty \approx 0$ , т.е. фактически пренебрежения отрывом пузырьков. В этом случае, следуя [23—25], можно показать, что при кинетическом режиме роста зародыша:

$$J_{mcl}(t) \approx (2 + v) \bar{k} c_{H_2}^0 S_0 \varphi_v(x), \quad (24)$$

где

$$\varphi_v(x) = \exp[-x^{2+v}] \times \int_0^x (x^{1+v} - \xi^2)^v \exp[\xi^2(3x^v - 2\xi^v)] d\xi, \quad (25)$$

$$x = (\beta_v)^{1/(2+v)} \cdot t, \quad (26)$$

$$\beta_v = \pi n_0 (\bar{k}_f)^v \left[ \frac{M}{\rho} \bar{k} c_{H_2}^0 \right]^2, \quad (27)$$

а  $n_0 = N_0/S_0$  — плотность центров нуклеации. Функция  $\varphi_v(x)$ , представляющая интеграл Даусона, с достаточно хорошей точностью аппроксимируется выражением:

$$\varphi_v(x) \approx \frac{3}{2+v} x^{1+v} \exp[-x^{1.2}]. \quad (28)$$

Теперь

$$J_{mcl}(t) \approx 3\bar{k}c_{H_2}^0 S_0 (\beta_v)^{\frac{1+v}{2+v}} \cdot t^{1+v} \times \exp\left[-(\beta_v)^{\frac{1.2}{2+v}} \cdot t^{1.2}\right], \quad (29)$$

а потому, в итоге, (22) принимает вид:

$$i_H(t) = i_H(0) + A_1 t^{1+v} \exp[-B_1 t^{1.2}], \quad (30)$$

где  $A_1$  и  $B_1$  — постоянные.

Если рост пузырька протекает в диффузионном режиме, то

$$J_{mcl}(t) \approx 2^{\frac{3v}{4}} \frac{\rho}{M} k_D^{1/2} S_0 (\gamma_v)^{\frac{1}{2(1+v)}} \phi_v(y), \quad (31)$$

где

$$\phi_v(y) = \exp[-y^{2(1+v)}] \times \int_0^y (y^2 - \xi^2)^v \exp[\xi^2 (2y^{2v} - \xi^{2v})] d\xi, \quad (32)$$

$$y = (\gamma_v/2^v)^{\frac{1}{2(1+v)}} \cdot t^{1/2}, \quad (33)$$

$$\gamma_v = \pi n_0 (\bar{k}_f)^v k_D D_s. \quad (34)$$

Для  $\phi_v(y)$  также удается подобрать аппроксимирующую функцию:

$$\phi_v \approx 2^{\frac{1-v}{2}} y^{1+v} \cdot \exp[-y^{1.1+v}]. \quad (35)$$

С учетом (35) и после некоторых преобразований формула (31) принимает вид:

$$J_{mcl}(t) \approx 2^{\frac{2-v}{4}} \frac{\rho}{M} k_D^{1/2} S_0 (\gamma_v)^{\frac{4-v}{4}} \cdot t^{\frac{1+v}{2}} \times \exp\left[-(\gamma_v/2^v)^{\frac{1.1-0.05v}{2}} \cdot t^{\frac{1.1+v}{2}}\right], \quad (36)$$

а выражение для плотности тока:

$$i_H(t) = i_H(0) + A_2 t^{\frac{1+v}{2}} \exp\left[-B_2 t^{\frac{1.1+v}{2}}\right]. \quad (37)$$

Из (12) следует, что при малых  $t$ , когда прекращением растущих зародышей (равно как и «столкновением» их диффузионных зон) можно пренебречь,  $S_{H_2}^{3D}(t;h) \approx S_{H_2}^m(t;h)$ . Теперь, с учетом (10) и (20),

$$J_{mcl}(t) \approx \frac{\rho}{M} \frac{d}{dt} \left\{ \int_0^{R(t)} S_{H_2}^m(t;h) dh \right\}. \quad (38)$$

После подстановки (15) и использования (17), (18) получим:

$$J_{mcl}(t) = \begin{cases} 2\bar{k}c_{H_2}^0 S_0 \beta_v t^{2+v} & (39) \\ \text{(кин. режим роста)} \\ \left(\frac{2}{3}\right)^v \frac{\rho}{M} k_D^{1/2} D_s^{1/2} S_0 \gamma_v t^{\frac{1+v}{2}} & (40) \\ \text{(диф. режим роста)} \end{cases}$$

что соответствует формулам, приведенным в [26]. Соответственно

$$i_H(t) = i_H(0) + A_3 t^{2+v} \quad \text{(кин. режим роста)} \quad (41)$$

$$i_H(t) = i_H(0) + A_4 t^{\frac{1+v}{2}} \quad \text{(диф. режим роста)} \quad (42)$$

Координаты графической линеаризации хроноамперограмм сведены в таблице 1, вид постоянных  $A_1 - A_4$  и  $B_1 - B_4$  ясен из контекста.

б) *Латеральный перенос H*. Все полученные выше уравнения сохраняют свой вид, однако, в формулах (5), (6), (8), (9) и (17) следует заменить  $n_{H_2}$  и  $n_H$  на  $n_{H_2}^{(s)}$  и  $n_H^{(s)}$ , а  $c_{H_2}$  и  $c_H$  на  $c_{H_2}^{(s)}$  и  $c_H^{(s)}$ . Несколько меняется и форма записи параметра диффузионного переноса:

$$k_D = 2M \left[ c_H^{нов} - c_H^{нов(s)} \right] / \rho l, \quad (43)$$

причем коэффициент  $D_s$  в (18) характеризует теперь латеральную подвижность ад-атома водорода. Однако представленные в табл. 1 координаты графической линеаризации  $i_H, t$ -зависимостей остаются неизменными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен теоретический анализ кинетики 3D-газовой нуклеации применительно к реакции катодного выделения водорода. Найден алгоритм выделения потока нуклеации из общего измеренного тока. Получена система критериальных координат линеаризации потенциостатических  $i_H, t$ -зависимостей для разных моделей нуклеации; показана их инвариантность к природе перемещающейся по поверхности электрода частицы — H или H<sub>2</sub>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и CRDF (США), грант VZ-010.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М. Наука. 1988. 240 с.
2. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. М. Наука. 1987. 336 с.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М. Химия. 1967. 856с.



Координаты линейаризации  $i, t$ -кривых для различных моделей нуклеации и роста зародыша газового пузырька

Режим роста	Учет перекрывания	Координаты линейаризации
кинетический	+	$\ln \frac{i_H(t) - i_H(0)}{t^{1+v}} = A_1 - B_1 t^{1.2}$
диффузионный	+	$\ln \frac{i_H(t) - i_H(0)}{t^{\frac{1+v}{2}}} = A_2 - B_2 t^{\frac{1.1+v}{2}}$
кинетический	—	$i_H(t) - i_H(0) = A_3 t^{2+v}$
диффузионный	—	$i_H(t) - i_H(0) = A_4 t^{\frac{1+v}{2}}$

4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М. Колосс. 2006. 672 с.

5. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М. Изд-во МГУ. 1952. 319 с.

6. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М. Наука. 1966. 222 с.

7. Le Blanc M. // Z. Phys. Chem. 1891. Bd. 8. S. 299—336.

8. Le Blanc M. // Z. Phys. Chem. 1893. Bd. 12. S. 333—358.

9. Caspari W.A. // Z. Phys. Chem. 1899. Bd. 30. S. 89—97.

10. Tafel J. // Z. Phys. Chem. 1905. Bd. 50. S. 641—712.

11. Фрумкин А.Н. // Труды II Всесоюзной Конференции по коррозии металлов. 1940. Т.1. С. 5—24.

12. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М. Высшая школа. 1969. 512 с.

13. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Тошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л. Химия. 1981. 424 с.

14. Gossner K., Loeffler C. // Z. Phys. Chem. (Nene Folge). 1963. Bd. 37. S. 115—122.

15. Kuhn A.T., Byrne M. // Electrochim. Acta. 1971. V.16. P. 391—399.

16. Cachet C., Keddam M., Mariotte V., Wiart R. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. №18. P. 2743—2750.

17. Быстров В.И., Кристаллик Л.И. // Электрохимия. 1967. Т. 3. №11. С. 1345—1350.

18. Enyo M. // J. Res. Just. Catakysis Hokk. Univ. 1982. V.30. №11. P. 11—24.

19. Eberhardt D., Santos E., Schmickler W. // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 461. P. 76—79.

20. Trassati S. // Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 1977. V.10. P. 213—321.

21. Kuznetsov A.M., Nazmutdinov R.R., Shapnic M.C. // Electrochim. Acta. 1989. V.34. №12. P. 1821—1821.

22. Чирков Ю.Г., Пшеничников А.Г. // Итоги науки и техники. Серия: Электрохимия. ВИНТИ. 1988. Т. 27. С. 199—269.

23. Исаев В.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. №7. С. 960—963.

24. Исаев В.А. // Электрохимия. 1994. Т.30. №2. С. 227—230.

25. Abyeaneh M.Y. // Electrochim. Acta. 1991. V. 36. №3/4. P. 727—732.

26. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. Янус. 1997. 384 с.

27. Данилов А.И., Полукаров Ю.М. // Успехи химии. 1987. Т.56. №7. С. 1082—1104.

28. Блейкли Д.М. Поверхностная диффузия. М. Металлургия. 1965. 60 с.

29. Канн Р.У., Хаазен П.Т. Физическое металловедение. М. Металлургия. 1987. Т. 2. 624 с.

## ЭФФЕКТЫ ГАЗОФАЗНОЙ 3D-НУКЛЕАЦИИ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ $H_3O^+$ НА ЗОЛОТЕ, СЕРЕБРЕ, МЕДИ И СПЛАВАХ Ag-Au, Cu-Au. II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

© 2007 И. А. Гуторов, А. В. Введенский, Н. Б. Морозова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.09.2007

Экспериментально, методом катодной хроноамперометрии, подтверждено наличие кинетических затруднений в течении стадии газофазной 3D-нуклеации в ходе реакции выделения водорода на меди, серебре, золоте и сплавах систем Cu-Au, Ag-Au из сернокислых водных растворов. Установлено, что образование зародыша газового пузырька лимитируется поверхностной диффузией молекулы (или ад-атома) водорода, а активация потенциальных центров нуклеации осуществляется мгновенно. Выявлено влияние перенапряжения, состава сплава и среды на параметры нуклеации.

### ВВЕДЕНИЕ

В данной работе, опираясь на результаты теоретического исследования [1], проведено экспериментальное изучение эффекта газофазной нуклеации в кинетике реакции катодного выделения водорода из водных растворов  $H_2SO_4$  на меди, серебре, золоте и бинарных сплавах систем Cu-Au, Ag-Au в широком интервале их составов, перенапряжений и концентраций серной кислоты.

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Использована стеклянная ячейка с разделенными шлифом пространствами рабочего и вспомогательного Pt(Pt)-электродов. После размещения всех электродов и продувки ячейки х.ч. аргоном ее заполняли раствором 0,5М  $H_2SO_4$  (о.с.ч.) на бидистилляте и не менее 2,5 часов деаэрировали продувкой аргона. Электродом сравнения служила пластина из Pt(Pt), находящаяся в непосредственной близости от рабочего электрода. После предварительной катодной поляризации (30 мин.), сопровождаемой пропуском через раствор очищенного газообразного водорода, на Pt(Pt) устанавливался потенциал равновесного водородного электрода (р.в.э.), который сохранялся практически неизменным в течение всего периода измерений. Потенциал Pt(Pt)-электрода сравнения периодически контролировали по медносульфатному электроду. Последний был реализован в отдельном сосуде с 0,5М  $CuSO_4 + 0,5М H_2SO_4$ , соединяющимся с

рабочим пространством ячейки капилляром Луггина. В ряде опытов кислотность раствора меняли, используя раствор  $(0,5 - x)M H_2SO_4 + xM Na_2SO_4$ .

Поликристаллические сплавы Cu-Au и Ag-Au с атомной долей Au от 15 до 80 ат% (чистота Cu, Ag и Au — 99,99 мас%) получали в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомолизирующим отжигом и закалкой. Рабочие электроды, изготовленные из серебра, золота и их сплавов, армировали в оправу из полимеризованной эпоксидной смолы, механически зачищали, полировали на замше с водной суспензией MgO и тщательно промывали бидистиллятом.

Перед опытом электроды в течение 30 мин. подвергали катодной предполяризации при потенциале на  $-0,13$  В отрицательнее потенциала р.в.э., не прекращая пропускать  $H_2$  через ячейку. После прекращения катодной предполяризации на рабочем электроде обычно также устанавливался равновесный потенциал водородного электрода, поскольку разность потенциалов между рабочим и Pt(Pt)-электродом сравнения практически равнялась нулю. Данная процедура подготовки к опыту обеспечивает возможность проведения  $i, t$ -измерений в режиме  $\eta = const$ .

Серию хроноамперограмм, последовательно снятых при разных  $\eta$  в интервале  $-(0,05 \div 0,45)$  В с шагом 0,02 В, получали при помощи компьютеризированного потенциостатического комплекса ИРС — Compact. Перед снятием первой (и каждой пос-

ледующей)  $i, t$ -кривой поверхность рабочего электрода электрохимически стандартизировали, выдерживая в течение трех минут при  $\eta = 0$  В. Токи нормировали на единицу истинной поверхности электрода, используя предварительно найденный по [2] фактор шероховатости.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные хроноамперограммы, полученные на Cu, Ag, Au и сплавах Cu-Au, Ag-Au, в растворах  $H_2SO_4$  различной концентрации схожи по форме (рис. 1). Пока перенапряжение РВВ невелико, начальный резкий спад тока быстро сменяется выходом на практически постоянный уровень  $i_\infty$ . Однако по достижении определенного граничного значения  $\eta_b$ , положение которого несколько зависит от природы катода и концентрации серной кислоты (рис. 2), на  $i, t$ -кривых возникает характерный максимум, причем тем раньше, чем выше перенапряжение. Дальнейший рост  $\eta$  приводит к появлению осцилляций тока, при этом на катоде наблюдается образование и отрыв достаточно больших газовых пузырьков. Со временем токи все же стабилизируются, при этом наклоны построенных по ним линейных  $\eta, \lg i_\infty$ -кривых на всех электродах лежат в интервале  $0,10 \div 0,12$ В.

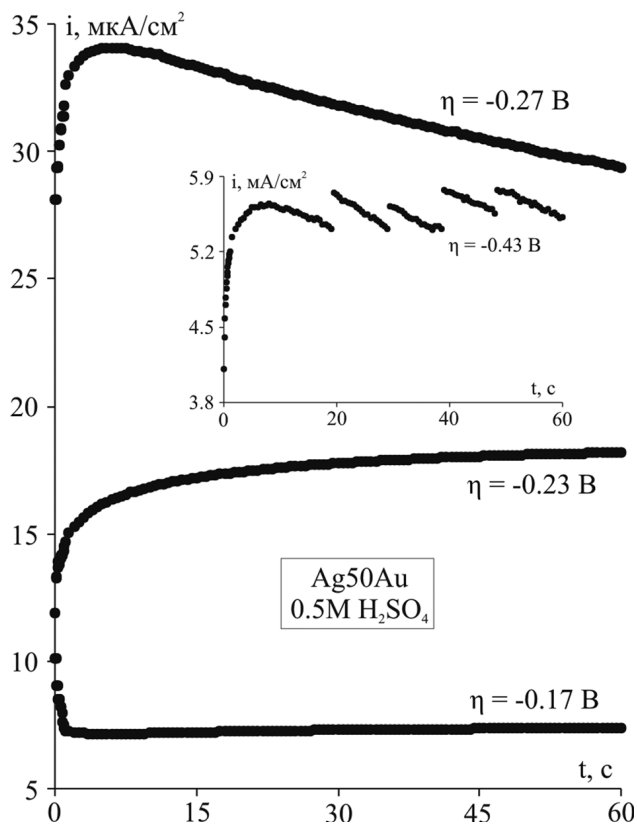


Рис. 1. Хроноамперограммы катодного выделения водорода.

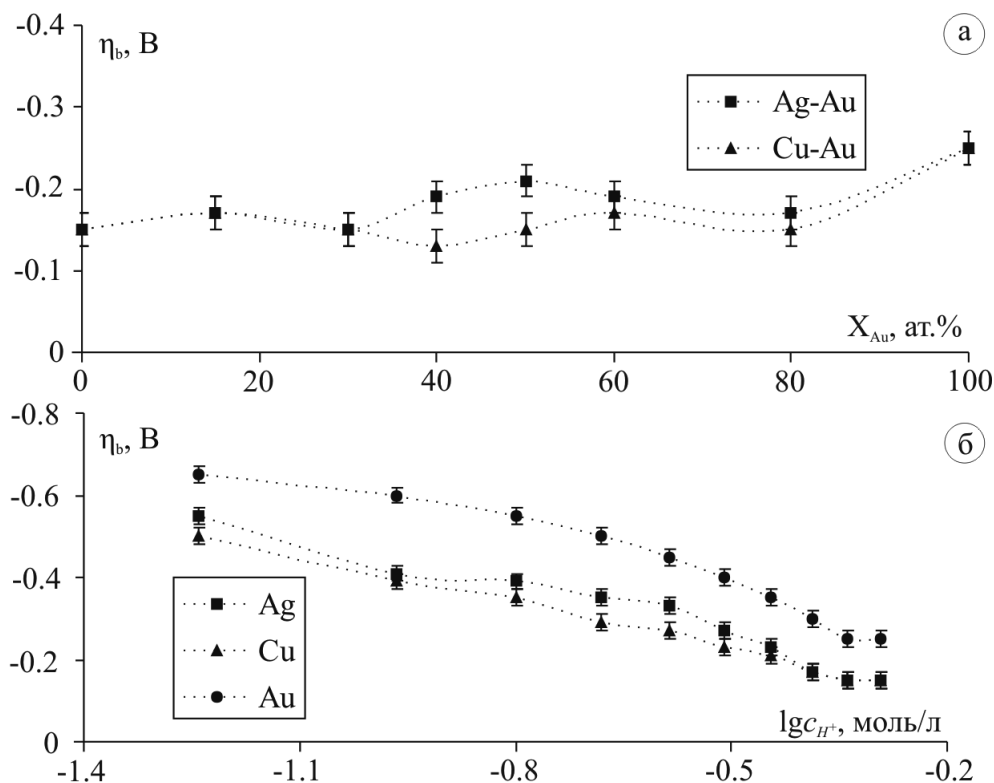


Рис. 2. Влияние состава сплава (а) и концентрации ионов  $H_3O^+$  в растворе серной кислоты (б) на величину граничного перенапряжения  $\eta_b$ .

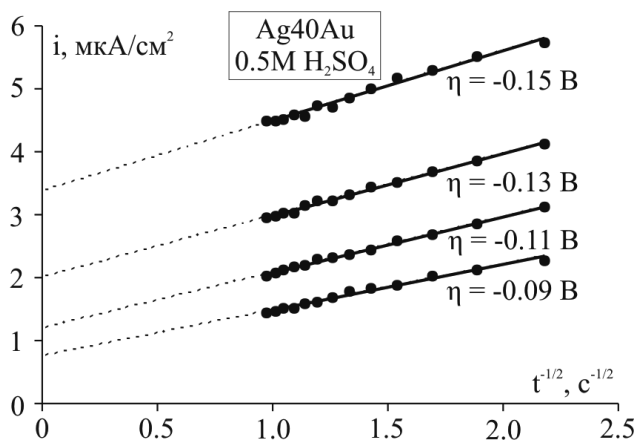


Рис. 3. Хроноамперограммы катодного выделения водорода при  $\eta < \eta_b$ .

Область  $\eta < \eta_b$ . Полученные здесь хроноамперограммы на всех электродах достаточно надежно спрямляются лишь в координатах Коттреля  $i \sim t^{1/2}$ , отвечающих нестационарной объемной диффузии (рис. 3). Тем не менее, экстраполяции токов в начало координат при  $t^{1/2} \rightarrow 0$  не наблюдается, а значения токов, отсекаемых при этом на оси ординат, закономерно увеличиваются с ростом перенапряжения. По всей видимости, фиксируемый ток суммируется из токов выделения водорода и восстановления кислорода, всегда присутствующего в следовых количествах даже в тщательно деаэрированных растворах:

$$i(t; \eta) = i_{O_2}(t) + i_H(t; \eta). \quad (1)$$

Если восстановление кислорода протекает в режиме предельного тока нестационарной диффузии, то  $i_{O_2}(t) = at^{-1/2}$  и не должен зависеть от  $\eta$ , природы катода и концентрации серной кислоты. Это собственно и наблюдается — зависимости  $i \sim t^{1/2}$  с ростом  $\eta$  смещаются практически параллельно (рис. 3), а, следовательно,  $a = const$ ; при смене катода и изменении  $c_{H_2SO_4}$  данный параметр остается неизменным. Напротив, значения  $i_H$  во времени почти не изменяются (что уже косвенно

следует из линейности  $i, t^{1/2}$ -характеристик), поскольку при  $\eta < \eta_b$  эффекты газовой 3D-нуклеации либо не проявляются, либо выражены крайне слабо. Катодные кривые, построенные по токам  $i_H(0)$ , спрямляются в полулогарифмических координатах с наклоном  $d\eta/d\lg i_H(0)$ , близким к тафелеву для замедленного процесса Фольмера, что согласуется с данными [3—8].

Среднее значение параметра  $a$ , отвечающее выбранным условиям деаэрации раствора, составляет  $1,230 \pm 0,087$   $\text{мкА} \cdot \text{с}^{1/2}/\text{см}^2$ . Эта величина была использована для последующей корректировки, с привлечением (1), измеряемых токов на вклад  $i_{O_2}$  в интервале перенапряжений  $\eta > \eta_b$ , где  $i_H$  уже меняется во времени.

Область  $\eta > \eta_b$ . Обработке по характеристическим координатам, представленным в табл. 1 по [1], подвергнуты участки  $i_H, t$ -кривых, рассматриваемые до максимума. Оказалось, что хроноамперограммы, полученные при разных перенапряжениях на разных электродных системах и в растворах с различной концентрацией  $H_2SO_4$ , достаточно надежно могут быть линеаризованы лишь в координатах (42) из [1], соответствующих модели газовой 3D-нуклеации с диффузионно-контролируемым ростом и мгновенной активацией активных центров, (т.е. при  $\nu = 0$ ) причем как с учетом, так и без учета эффекта перекрывания зародышей (рис. 4). Допущение о доминирующем кинетическом контроле роста не подтверждается, поскольку коэффициент корреляции спрямленных  $i_H, t$ -кривых несколько ниже. Модели, отвечающие прогрессирующему росту газовых зародышей ( $\nu = 1$ ), должны быть отвергнуты по результатам графического анализа, ибо хроноамперограммы вообще не спрямляются в соответствующих координатах.

Исходя из полученных данных, в модель начального этапа формирования зародыша газовой фазы в условиях мгновенной активации активных центров внесены уточнения, касающиеся возможной реализации смешанного диффузионно-кинетического контроля процесса роста. Исходным

Таблица 1

Влияние состава сплава на параметр  $(d\lg A_4/d\eta)^{-1}, B$

системы	$X_{Au}, \text{ ат.}\%$							
	0	15	30	40	50	60	80	100
Cu-Au	0,087	0,115	0,125	0,117	0,113	0,104	0,128	0,093
Ag-Au	0,067	0,091	0,075	0,084	0,074	0,101	0,092	0,093

служит выражение (38) работы [1], преобразованное к виду:

$$J_{mcl}(t) = 2\pi \frac{\rho}{M} n_0 S_0 v_R(t) \left[ \int_0^t v_R(t') dt' \right]^2. \quad (2)$$

Найдено, что при сопоставимых скоростях стадий диффузионного подвода молекулы  $H_2$  (или атома H) и их встраивании в зародыш для скорости радиального роста справедливо выражение:

$$v_R(t) = \bar{k} \frac{M}{\rho} c_{H_2}^0 \frac{1}{1 + (t/t_1)^{1/2}}, \quad (3)$$

где параметр  $t_1 = D_s / (\bar{k}l)^2 k_D$ . При  $t \ll t_1$  реализуется кинетический режим роста и (3) совпадает с (17) из [1]; когда  $t \gg t_1$ , выполняется диффузионный режим и (3) переходит в (18) из [1] с учетом различия в виде  $k_D$ , отраженном в формулах (19) и (43) из данной работы. Подставив (3) в (2), проведя интегрирование и привлекая (22) из [1], получим окончательно:

$$i_H(t) = i_H(0) + A_4 \frac{t_1^{1/2} \left[ (t/t_1)^{1/2} - \ln(1 + (t/t_1)^{1/2}) \right]^2}{1 + (t/t_1)^{1/2}}, \quad (4)$$

где по-прежнему  $A_4 = 2F \frac{\rho}{M} \gamma_0 (k_D D_s)^{1/2}$ . Асимптотами хроноамперограммы (4) являются формулы (41) — при  $t \ll t_1$  и (42) — при  $t \gg t_1$  (обе из работы [1]), адаптированные для случая  $v = 0$ .

Точный графический анализ (4) невозможен. Однако исходя из допущения, что диффузионный контроль стадии роста является все же преобладающим, из-за чего  $(t/t_1)^{1/2} \gg \ln(1 + (t/t_1)^{1/2})$ , формулу (4) можно свести к виду, пригодному для графической обработки:

$$\frac{t}{i_H(t) - i_H(0)} = \frac{t_1^{1/2}}{A_4} + \frac{t^{1/2}}{A_4}. \quad (5)$$

Видно, что (5) сводится к формуле (42) из [1], если  $t_1 \rightarrow 0$ . Качество спрямления  $i_H, t$ -зависимостей в указанных координатах для всего массива данных, полученных при разных  $\eta$ ,  $X_{Au}$  и  $c_{H_2SO_4}$ , оказалось несколько выше (рис. 5), на что указывают более высокие значения коэффициента  $R^2$ . В то же время оценить значения  $t_1$  из отрезка, отсекаемого на оси ординат, оказалось невозможным, ибо фактически имеет место экстраполяция линейаризованных по (5) кривых спада тока в начало координат при  $t^{1/2} \rightarrow 0$ . То же следует из более точного численного анализа  $i_H, t$ -зависимости по уравнению (4): при всех катод-

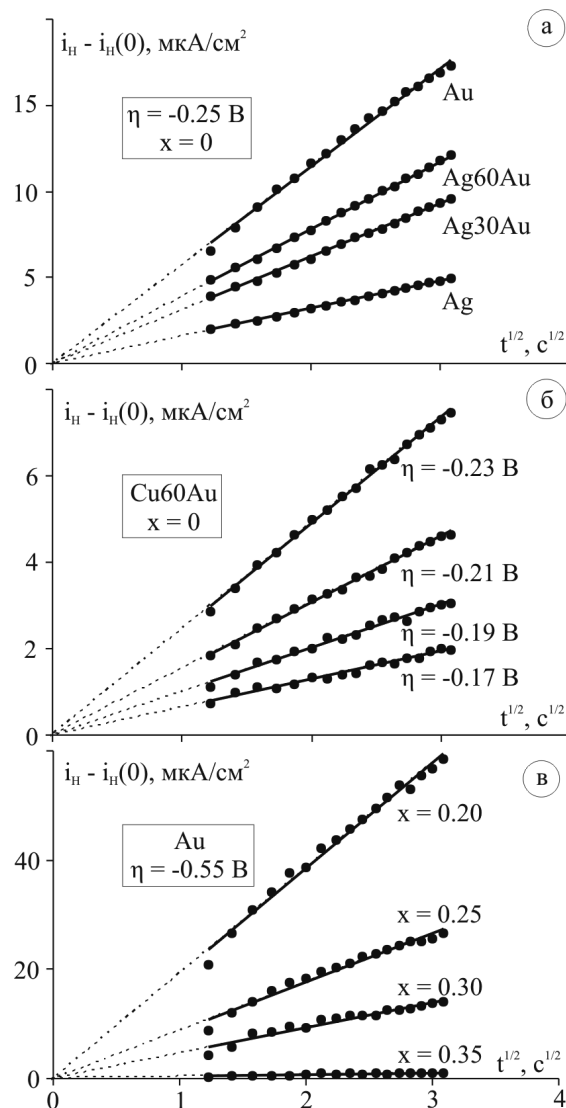


Рис. 4. Токи катодного выделения водорода из раствора  $(0,5 - x)M H_2SO_4 + xM Na_2SO_4$  полученные при  $\eta > \eta_p$  и линейаризованные в координатах, отвечающих диффузионному режиму мгновенной 3D-нуклеации.

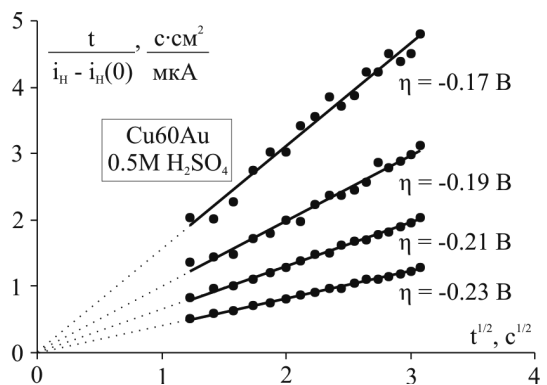


Рис. 5. Катодные хроноамперограммы в координатах отвечающих смешанному диффузионно-кинетическому режиму мгновенной 3D-нуклеации.

ных потенциалах значение  $t_1$  оказалось практически равным нулю. Таким образом, можно считать, что рост 3D-зародыша пузырька водорода лимитируется диффузионной стадией подвода  $H_2$  или  $H$ .

Вне зависимости от природы изученных электродных систем параметр  $A_4$  увеличивается с ростом  $\eta$  и  $c_{H^+}$ , при этом зависимости  $\lg A_4$  от  $\eta$  и  $\lg c_{H^+}$  оказались линейными (рис. 6). Значения параметра  $d \lg A_4 / d \lg c_{H^+}$  для разных металлов близки:  $5.15 \pm 0.37$  (Ag);  $3.95 \pm 0.28$  (Cu) и  $4.98 \pm 0.35$  (Au). Неслишком существенно и влияние состава Cu-Au и Ag-Au сплавов (при  $\eta = const$ ), особенно в области  $X_{Au} \leq 0.6$ , хотя для сплавов с более высоким содержанием золота характерно почти линейное снижение величины  $A_4$  с ростом атомной доли золота. На параметр  $(d \lg A_4 / d \eta)^{-1}$  как состав сплава, так и природа электрохимического компонента почти не влияет (табл. 1); среднее значение составляет  $0.11 \pm 0.08$  В и  $0.086 \pm 0.06$  В для систем Cu-Au и Ag-Au, соответственно.

Анализ показывает, что воздействие  $\eta$ ,  $X_{Au}$  и  $c_{H_2SO_4}$  на  $A_4$  может быть реализовано через плотность активных центров нуклеации  $n_0$ , коэффициент поверхностной диффузии и концентрацию диффузанта ( $H_2$  или  $H$ ); более детально эта проблема не изучалась.

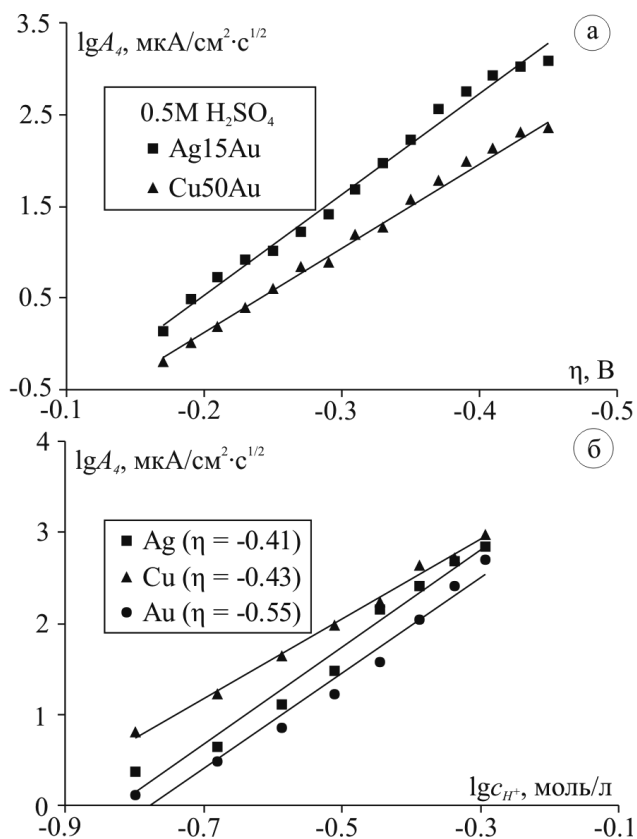


Рис. 6. Зависимость параметра  $A_4$  от  $\eta$  — (а) и  $c_{H^+}$  — (б).

## ВЫВОДЫ

1. Кинетические затруднения в протекании стадии 3D-нуклеации в ходе реакции катодного выделения водорода на серебре, меди и их бинарных сплавах с золотом существуют и могут быть выявлены на начальной стадии процесса методом катодной хроноамперометрии, но лишь после того, как будет превышено некоторое критическое перенапряжение реакции.

2. Образование зародыша газового пузырька лимитируется поверхностной диффузией молекулы (или ад-атома) водорода; вклад стадии встраивания частицы в растущий зародыш в фазовое перенапряжение ничтожно мал.

3. Активация потенциальных центров 3D-нуклеации, природа которых на данный момент неизвестна, осуществляется мгновенно после начала катодной поляризации.

4. Эффект перекрывания растущих пузырьков водорода на поверхности катода в кинетике 3D-нуклеации практически не выявляется, что свидетельствует об отрыве пузырьков до наступления ограничений по площади реакционной зоны.

5. Состав Cu-Au и Ag-Au сплавов, природа электроотрицательного компонента, концентрация сернокислого раствора и катодное перенапряжение влияют, хотя и в разной степени, на параметры газофазной 3D-нуклеации, однако кинетика процесса сохраняется неизменной.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и CRDF (США), грант VZ-010.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуторов И.А., Введенский А.В., Морозова Н.Б. // Эффекты газофазной 3D-нуклеации в кинетике электровосстановления  $H_3O^+$  на золоте, серебре, меди и сплавах Ag-Au, Cu-Au. I. Теоретический анализ // Конденсированные среды. 2007. Т. 9. № 3. С. 199—203.
- Щеблыкина Г.Е. // Защита металлов. 1998. Т.34. №1. С. 11—14.
- Gossner K., Loeffler C. // Z. Phys. Chem. (Nene Folge). 1963. Bd. 37. S. 115—122.
- Kuhn A.T., Byrne M. // Electrochim. Acta. 1971. V.16. P. 391—399.
- Cachet C., Keddad M., Mariotte V., Wiart R. // Electrochim. Acta. 1994. V.39. №18. P. 2743—2750.
- Быстров В.И., Кристаллик Л.И. // Электрохимия. 1967. Т.3. № 11. С.1345—1350.
- Enyo M. // J. Res. Just. Catakysis Hokk. Univ. 1982. V. 30. №11. P. 11—24.
- Eberhardt D., Santos E., Schmickler W. // J. Electroanal. Chem. 1999. V.461. P. 76—79.



## СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2007 В. М. Иевлев<sup>1</sup>, Э. П. Домашевская<sup>1</sup>, В. А. Терехов<sup>1</sup>, В. М. Кашкаров<sup>1</sup>,  
В. М. Вахтель<sup>1</sup>, Ю. Д. Третьяков<sup>2</sup>, В. И. Путляев<sup>2</sup>, С. М. Баринов<sup>3</sup>,  
В. В. Смирнов<sup>3</sup>, Е. К. Белоногов<sup>4</sup>, А. В. Костюченко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

<sup>3</sup> Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН,

<sup>4</sup> Воронежский государственный технический университет

*Поступила в редакцию 12.11.2007*

Методами ПЭМ, ДБЭ, РД, ИК-спектроскопии, ОЭС, УМРЭС, обратного резерфордовского рассеяния, РЭМ и АСМ исследован фазовый состав, субструктура и морфология поверхности, а методом наноиндентирования — наноиндентированность пленок толщиной от 0,1 до 5,0 мкм, выращенных на различных подложках методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени гидроксиапатита (ГА). Установлена зависимость структуры пленок от пространственной неоднородности плазменного разряда. Установлено, что однофазные плотные нанокристаллические пленки ГА формируются при расположении подложки над зоной эрозии. По данным РД, ДБЭ и ИК-спектроскопии структура пленок соответствует гидроксиапатиту. По результатам ОЭС, УМРЭС и обратного резерфордовского рассеяния состав получаемых пленок соответствует стехиометрическому ГА с незначительным дефицитом кислорода. По данным РЭМ, АСМ и механических испытаний пленки имеют компактную структуру и наноиндентированность до 12 ГПа.

### ВВЕДЕНИЕ

Пленочные покрытия на основе фосфатов кальция и, в частности, гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) в ортопедическом и зубном протезировании наносят на биологически инертные материалы, обеспечивающие необходимую механическую прочность имплантата [1—3]. Достаточно широкий перечень способов нанесения покрытий ГА обсуждается в этих монографиях.

Для получения прочных компактных покрытий ГА перспективен метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР), широко используемый в вакуумной технологии нанесения пленок сложных оксидов как наиболее полно обеспечивающий сохранение в пленке состава распыляемой мишени. Что касается ГА, то имеются противоречивые данные о структуре пленок, полученных методом ВЧМР. Уже первые исследования, например [4], пленок толщиной от 0,1 до 4,0 мкм на Ti показали, что исходные (нетермообработанные) пленки имели аморфную структуру; отжиг при 500 °С пленки толщиной 0,1 мкм приводил к полной кристаллизации, 1,0 и 4,0 мкм — к частичной.

Имеются данные о том, что стехиометрия пленки может отличаться от стехиометрии материала мишени вследствие различия скоростей осаждения ионов кальция и фосфат-групп на подложку [5], что ее структура может быть в некоторой степени аморфизована [6]. В [7] показано, что метод позволяет получать плотные, нанокристаллические пленки, структура которых в значительной степени аморфизована, а термическая обработка существенно изменяет их структуру и свойства, в том числе приводит к образованию сопутствующих фаз ( $\beta$ -трикальцийфосфат,  $\beta$ -пирофосфат кальция, CaO).

Цель настоящего исследования — установить основные факторы, определяющие структуру пленок ГА, сконденсированных на неподогреваемые подложки, определить условия синтеза однофазного кристаллического ГА, оценить нарушение стехиометрического состава.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишень диаметром 60 мм была изготовлена одноосным прессованием под давлением 150 МПа порошка ГА, синтезированного осаждением из

водных растворов соответствующих солей с введением пластификатора и добавки, интенсифицирующей процесс уплотнения. Отжиг проводили в 2 стадии: предварительный нагрев для удаления пластификатора и спекание при 900 °С в течение 2 часов. Плотность керамической мишени была выше 95% от теоретической. На рентгеновской дифрактограмме (ДРОН-4, излучение Co) мишени имеются все основные отражения ГА. ВЧМР проводили в среде Ag ( $1 \cdot 10^{-1}$  Па) при удельной мощности магнетрона 40—70 Вт·см<sup>-2</sup> (скорость роста пленки 0,2—0,7 нм·с<sup>-1</sup>). Толщина исследованных пленок от 0,1 до 5,0 мкм. Расстояние от мишени до подложки составляло 35 мм. Для выявления зависимости структуры пленок от пространственной неоднородности плазменного разряда подложки (окисленный кремний, NaCl) размещали в одной плоскости как над центром зоны эрозии мишени, так и вне ее. В качестве подложек использовали полированную фольгу Ti, пластины лейкосапфира и Si (111), кристаллы CaF<sub>2</sub>. Для просвечивающей электронной микроскопии и электронографии тонкие (0,1 мкм) пленки выращивали на сколе кристалла NaCl или на подготовленных ионным распылением фольгах Ti, содержащих участки, прозрачные для электронного пучка. Препарирование образцов из толстых (5,0 мкм) пленок для исследования методами ПЭМ проводили микрофрированием до получения прозрачных для электронного пучка фрагментов. Исследования фазового состава, структуры и морфологии поверхности пленок проводили соответственно методами ПЭМ (ЭМ125), ДБЭ (ЭГ-100М), РД (Shimazu 6000), ИК-спектроскопии (AVATAR), оже-электронной спектроскопии (PHI-660), ультрамягкой рентгено-электронной спектроскопии (PCM-500), обратного резерфордского рассеяния и ядер отдачи (аналитический комплекс электростатического генератора ЭГ-5 с пучком ионов <sup>4</sup>He<sup>+</sup> энергией 2,3 МэВ), РЭМ (LEOSUPRA 50 VP), АСМ (Solver 47). Измерение нанотвердости проводили на нанотвердометре Nano Hardness Tester (CSM Instruments).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

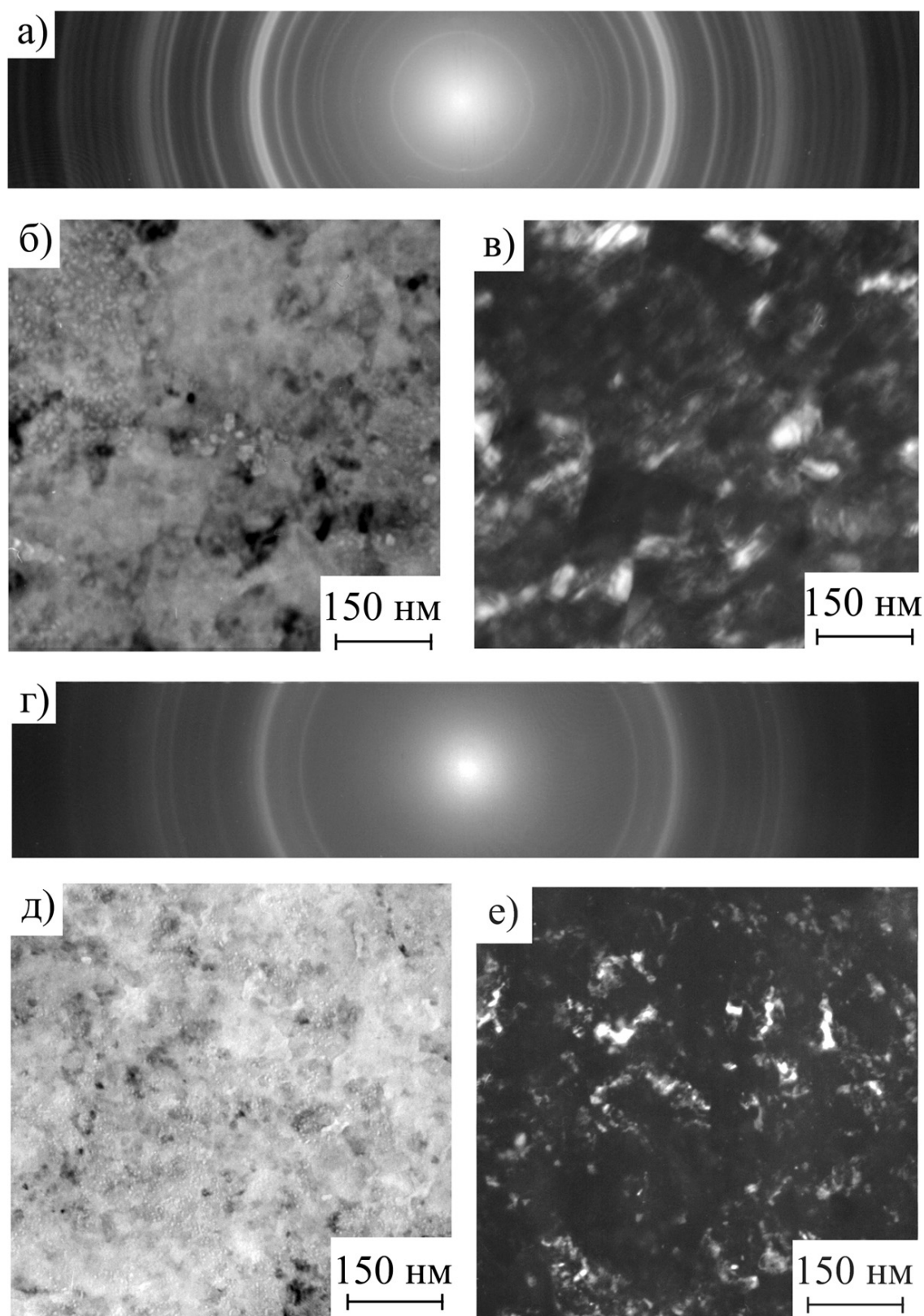
На рис. 1 приведены ПЭМ изображения и электронограммы пленок толщиной около 0,1 мкм, выращенных на поверхности кристаллов NaCl, расположенных над зоной эрозии мишени (*a—e*) и смещенных на 30 мм в сторону (*z—e*). Электронограмма (*a*) содержит практически весь набор дифракционных колец, отвечающих ГА ( $a = 0,942$  нм,  $c = 0,688$  нм [8]). Из темнопольного изображения (*в*) полу-

ченного в совокупности микропучков 211, 112, 300, захватываемых апертурной диафрагмой, следует, что пленка имеет нанокристаллическую структуру с размером зерен до 15 нм. Пленка на подложке, смещенной относительно зоны эрозии, имеет аморфно-кристаллическую структуру (электронограмма (*z*)): в аморфной матрице содержатся с высокой плотностью нанокристаллические фазы с размером нанокристаллов до 10 нм (*e*). Интенсивные дифракционные кольца соответствуют ГА. Таким образом, бомбардировка растущей пленки компонентами плазмы активирует ее кристаллизацию в процессе роста, причем с образованием конечной фазы, соответствующей составу конденсата. Этот вывод согласуется с наблюдаемым эффектом электронного облучения: тонкая аморфно-кристаллическая пленка полностью кристаллизуется с образованием однофазной нанокристаллической структуры ГА при облучении в течение 15 мин электронным пучком в колонне электронографа [9].

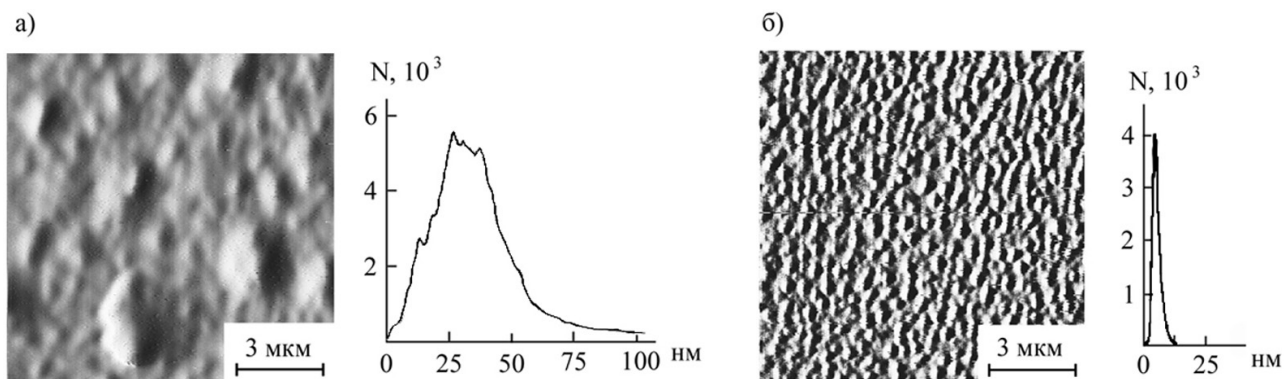
Исследование методом АСМ показало, что различие структуры пленок проявляется и в рельефе поверхности: на рис. 2 приведены АСМ сканы и распределения высоты рельефа в пределах участков 12×12 мкм<sup>2</sup> пленок толщиной 1,0 мкм на поверхности гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si. Общая закономерность, характерная и для меньших толщин — большая ширина распределения для пленок над зоной эрозии, что коррелирует с данными ПЭМ по структуре, поскольку аморфным пленкам свойственны более гладкие поверхности.

Структура пленок на непогреваемых подложках существенно не зависит от типа последних. На рис. 3 приведено ПЭМ изображение образца Ga/Ti, приготовленного напылением пленки ГА толщиной около 0,1 мкм на предварительно утоненную фольгу Ti. Анализ картин дифракции таких образцов показал отсутствие каких-либо кристаллических продуктов взаимодействия на межфазной границе ГА-Ti в условиях роста пленки. Как видно из фрагмента темнопольного изображения в микропучках 211, 112, 300 от ГА, размер зерен пленки находится в пределах 5—30 нм.

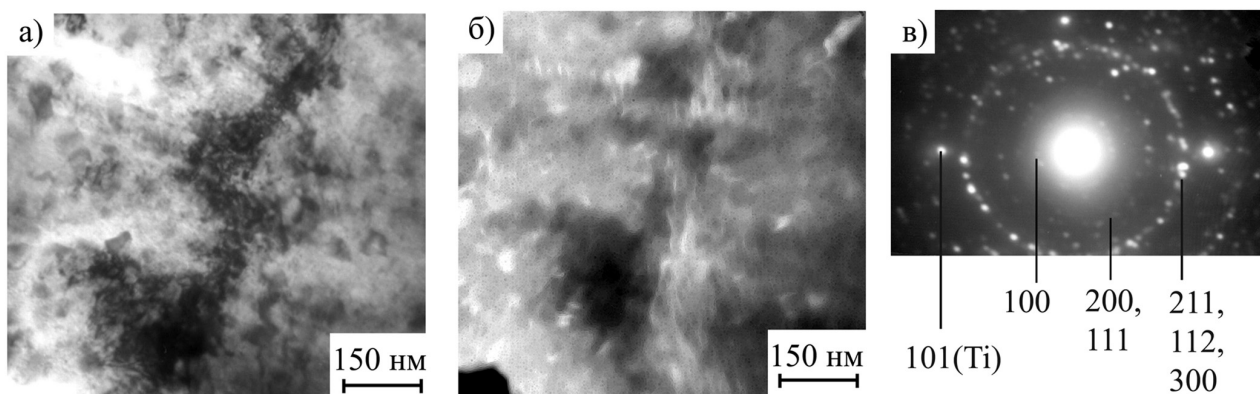
На рис. 4 приведена рентгеновская дифрактограмма пленки толщиной 1,0 мкм, выращенной на поверхности Ti. Выявляются основные отражения нанокристаллического ГА. Исследование поверхностей разрушения пленки методом РЭМ показало, что пленки имеют компактную структуру (рис. 5). Исследование морфологии поверхности разрушения методом АСМ не выявляет никаких изменений структуры по толщине пленки.



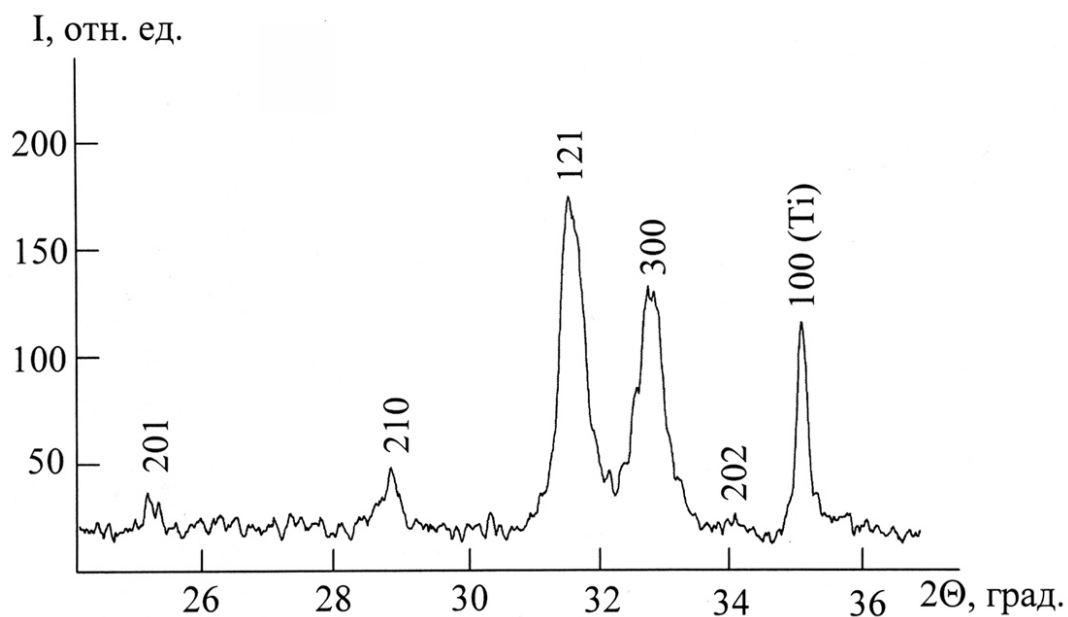
**Рис. 1.** Общая дифракция (*a*) и электронномикроскопические светлопольное (*b*) и темнопольное (*c*) изображения тонкой пленки, выращенной на подложке, расположенной над зоной эрозии мишени; общая дифракция (*d*) и электронномикроскопические светлопольное (*e*) и темнопольное (*f*) изображения тонкой пленки, выращенной на подложке, расположенной вне зоны эрозии.



**Рис. 2.** АСМ-сканы поверхности и распределение высот пленок ГА толщиной 1,0 мкм, выращенных на неподогреваемой подложке SiO<sub>2</sub>/Si: *a* — над зоной эрозии мишени; *б* — вне зоны эрозии.



**Рис. 3.** Электронномикроскопические светлопольное (*a*) и темнопольное (*б*) изображения и микродифракция (*в*) тонкой пленки ГА на Ti подложке.



**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма пленки ГА толщиной 1,0 мкм на Ti.

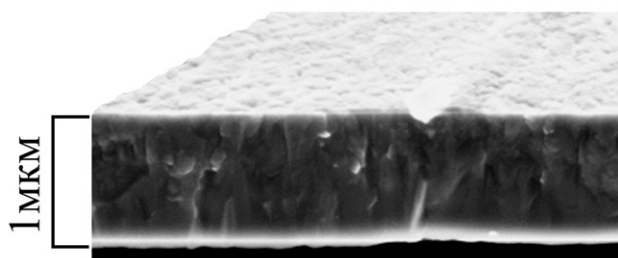


Рис. 5. РЭМ изображение поперечного скола пленки ГА толщиной 1,0 мкм.

Соответствие получаемых пленок стехиометрическому ГА оценивали по результатам исследования методами ОЭС, УМРЭС и обратного резерфордского рассеяния. На рис. 6 приведены профили концентрации основных элементов пленок толщиной 0,1 (а) и 1,0 мкм (б). В толстой пленке (примерно 1/3 толщины до приповерхностных слоев) соотношение Са/Р близко к стехиометрическому, при подходе к межфазной границе оно увеличивается, что коррелирует с относительным распределением Са и Р в объеме тонкой пленки. Доля кислорода (~0,6) занижена по сравнению со стехиометрической, составляющей около 0,62, что вполне объяснимо для вакуумных процессов, если в рабочий газ (Ar) специально не добавляется кислород.

На рис. 7 приведен спектр  $L_{2,3}$  фосфора для пленки ГА толщиной 0,1 мкм, нанесенной на титан (а). Для сравнения здесь же приведен спектр порошка ГА стехиометрического состава (б). Интерпретация полученных Р  $L_{2,3}$  спектров проводится в дипольном приближении с использованием теоретических расчетов полной и парциальных плотностей состояний ГА в зонной и кластерной моделях [10, 11]. В этом приближении особенности спектров А' и А отражают состояния субвалентной зоны О 2s и гибридные с ними 3s,p состояния фосфора. Особенности В' и В отражают главный максимум плотности 3s состояний фосфора, а особенности С, С', L'' соответствуют парциальному вкладу Р 3s,p состояний в валентную подзону О 2p. Благодаря последнему обстоятельству, максимумы С, С', С'' Р  $L_{2,3}$  спектра будут преобладающими, равными или существенно меньшими по сравнению с главным максимумом Р 3s состояний в зависимости от степени стехиометрии соединений. "Хвосты" спектров в области 130—132 эВ связаны с s-состояниями водорода группы ОН. Для стехиометрического ГА отношение В/С равно 1. Для спектра пленочного образца отношение В/С со-

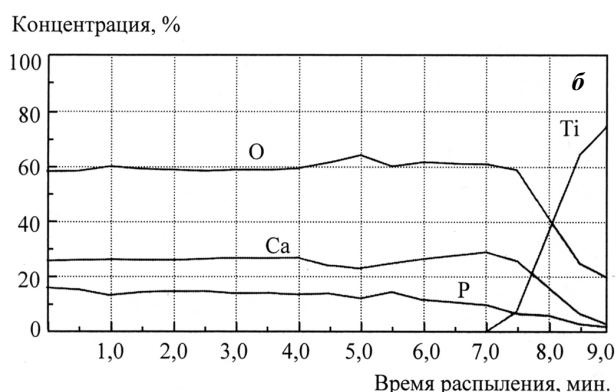
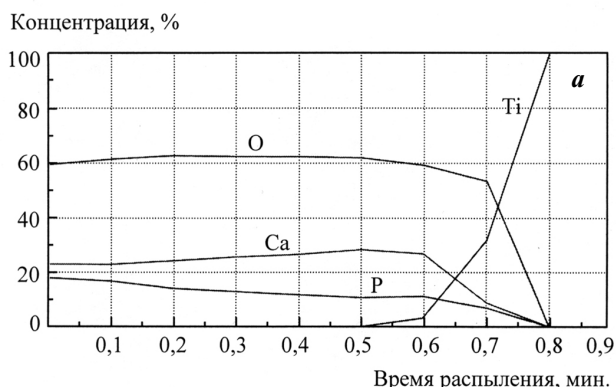


Рис. 6. Профили концентрации основных элементов пленок толщиной 0,1 (а) и 1,0 мкм (б).

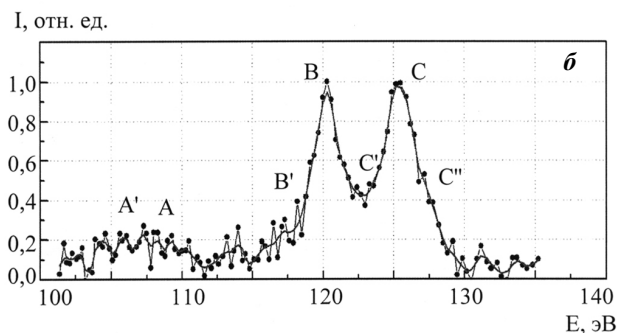
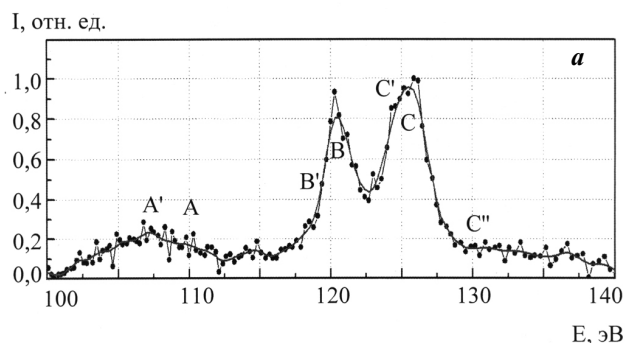


Рис. 7. Рентгеновские эмиссионные спектры  $L_{2,3}$  фосфора для: а — пленки ГА толщиной 0,1 мкм, нанесенной на Ti; б — микрокристаллического порошка ГА стехиометрического состава.

Таблица 1

*Распределение элементов по толщине пленки ГА по результатам исследования методом обратного резерфордовского рассеяния*

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %			
	Ca	P	O	H
149,1	23,00	11,00	52,00	14,00
258,4	24,00	12,00	57,00	7,00
395,6	24,00	14,00	58,00	4,00
2233,4	24,00	14,00	60,00	2,00

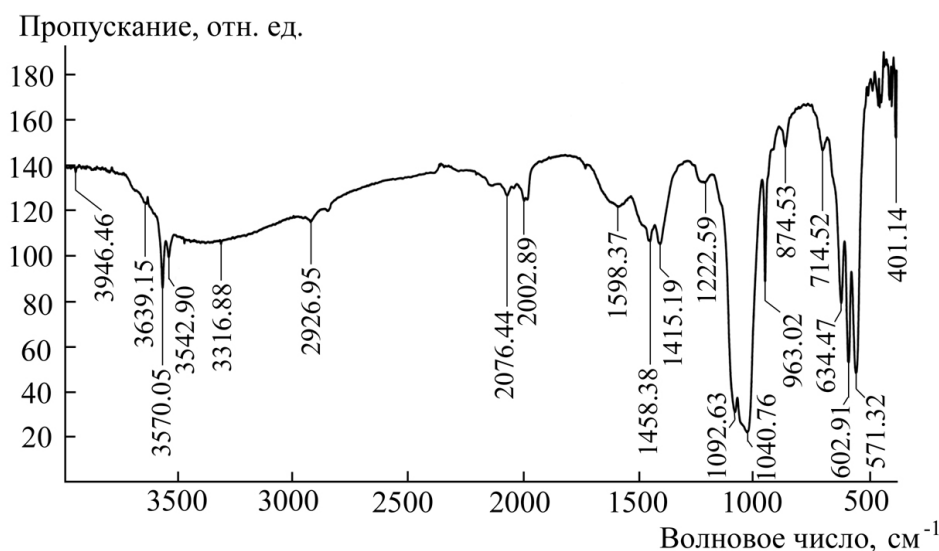
ставляет 0,97, что может свидетельствовать о небольшом нарушении стехиометрии в пленке ГА. Следует отметить, что в спектрах неотожженных пленок ГА и на Ti, и на Si в той или иной степени проявляются “хвосты” плотности состояний в области 130—132 эВ, свидетельствующие о наличии группы OH.

В таблице 1 приведены результаты анализа элементного состава по глубине пленки ГА на Si<sup>1</sup>, выполненного методом обратного резерфордовского рассеяния ионов <sup>4</sup>He<sup>+</sup>. Погрешность определения концентраций для Ca, P, O не превышает 5 относительных процентов. Для водорода в слое, где концентрация более 10%, погрешность также около 5 относительных процентов, для слоев с концентрацией менее 5% погрешность составляет около 20%. Данные таблицы хорошо коррелируют с данными ОЭС по содержанию Ca, P и O, а также показывают, что в объеме пленки содержание водорода соответствует молекулярному составу ГА.

Соответствие пленок ГА толщиной 1,0 мкм на Ti, Si, CaF<sub>2</sub> и лейкосапфире нанокристаллическому ГА подтверждают данные ИК-спектроскопии в диапазоне 400 — 4000 см<sup>-1</sup>. На рис. 8 приведен спектр пленки, выращенной на поверхности поверхности (111) Si. Хорошо проявляются полосы, относящиеся к группам PO<sub>4</sub> (2076, 2002, 1093, 1041, 963, 634, 603 и 571 см<sup>-1</sup>), а также имеется полоса, соответствующая OH (3570 см<sup>-1</sup>), что подтвержда-

ет данные УМРЭС и обратного резерфордовского рассеяния. Экспертная оценка дает соответствие нанокристаллическому ГА для пленок на Si — 99,03, CaF<sub>2</sub> — 99,32, лейкосапфире — 88,00 %.

Образующаяся плотная нанокристаллическая структура позволяет ожидать высокие механические свойства пленок. Измерения нанотвердости<sup>2</sup> пленок толщиной 1,0 мкм, нанесенных на полированные поверхности Ti и на пластины кремния, показали величину 10—12 ГПа. Эти результаты более чем в 2 раза превышают нанотвердость пленок ГА, полученных методом лазерной абляции [12].



**Рис. 8.** ИК-спектр пленки ГА толщиной 1,0 мкм, сконденсированной на поверхности (111) Si.

<sup>1</sup> Исследование пленок методом обратного резерфордовского рассеяния выполнены в ОИЯИ г. Дубна.

<sup>2</sup> Измерения нанотвердости выполнены на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий Московского государственного технологического университета (МИСИС).



### ВЫВОДЫ

1. Методом ВЧМР получены плотные нанокристаллические пленки ГА состава, близкого к стехиометрическому.

2. Установлен эффект магнетронного разряда в формировании структуры пленок. Показано, что однофазные пленки ГА вырастают на подложках, помещенных над зоной эрозии мишени.

3. Нанотвердость нанокристаллических пленок ГА толщиной около 1 мкм более чем в 2 раза превышает нанотвердость пленок, полученных методом лазерной абляции.

Авторы благодарят А. П. Кобзева (ОИЯИ) и Е. А. Левашова (МИСИС) за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена в рамках проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы» контракт №02.513.11.3159, тематического плана НИР ВГТУ и поддержана грантом РФФИ 06-08-01112-а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев, Наукова думка. 1998. 297 с.

2. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. Киев, Академперіодика. 2002. 414 с.

3. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов калиция. М.: Наука. 2005. 204 с.

4. Wolke J.G.C., DeGroot K., Jansen J.A. // Journal of Materials Science. 1998. V. 33. № 13. P. 3371—3376.

5. Van Dijk K., Schaecken H.G., Wolke J.G.C., Jansen J. A. // J. Biomaterials. 1996. V. 17. № 4. P. 405—410.

6. Yang, Y., Kim, K.-H., Agrawal, C.M., Ong, J.L. // J. Biomaterials. 2003. V. 24. № 28. P. 5131—5137.

7. Nelea V., Morosanu C., Iliescu M., Mihailescu I.N. // J. Surface & coatings technology. 2003. V. 173. P. 315—322.

8. JCPDS, Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Compounds, Publication SMA-27, Published by the JCPDS International Center for Diffraction Date, Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania (1997).

9. Баринов С. М., Белоногов Е. К., Иевлев В. М., Костюченко А. В., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д., Смирнов В. В., Фадеева И. В. // Доклады Академии Наук. 2007. Т. 412 № 3 С. 347—350.

10. Шпак А. П., Карбовский В. Л. // ДАН Украины. Математика, естествознание, технические науки. 1994. № 4. С. 88—91.

11. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Вахней А. Г., Хижун О. Ю. // ДАН Украины. 2001. № 2. С. 99—108.

12. Narayan R. J., Snyder R. L., Carter W. B. // A Thesis Presented to The Academic Faculty by Shevon Johnson In Partial Fulfillment Of the Requirements for the Degree Master of Science in Bioengineering Georgia Institute of Technology. 2005.

## ЭФФЕКТ ФОТОННОЙ АКТИВАЦИИ СИНТЕЗА ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ В ГЕТЕРОСИСТЕМЕ (111)Si-Ni-Pt

© 2007 В. М. Иевлев<sup>1</sup>, С. А. Солдатенко<sup>2</sup>, С. Б. Куцев<sup>2</sup>, Ю. В. Горожанкин<sup>2</sup>, В. М. Вахтель<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,

<sup>2</sup> Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию 16.10.2007

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы фазовые, субструктурные и ориентационные превращения при импульсной фотонной обработке (ИФО) излучением ксеноновых ламп ( $\lambda = 0,2\text{—}1,2$  мкм) и изотермическом отжиге (ТО) в течение 30 мин гетероструктур Pt(25 нм) — Ni(20 нм) — (111)Si(0,38 мм) — Ni(20 нм) — Pt(25 нм). Гетероструктуры облучали только с одной стороны. Время облучения (длительность пакета импульсов) изменяли от 1,3 до 2,0 с, что соответствовало изменению энергии поступающего на образец излучения ( $E_{\text{и}}$ ) от 185 до 285 Дж·см<sup>-2</sup>. ТО проводили при температурах 350, 400, 500, 600, 700, 800 °С в течение 30 мин. С учетом эквивалентности температурного режима, устанавливаемого при ИФО по толщине пластины Si (режим теплового баланса), и наблюдаемых температурных порогов образования силицидных фаз при ТО сделан вывод, что при одинаковой последовательности образующихся силицидных фаз при увеличении  $E_{\text{и}}$  на облучаемой стороне твердофазная реакция проходит с опережением по сравнению с необлучаемой. Эффект фотонной активации проявляется в снижении значений температурных порогов силицидообразования приблизительно на 100—150 °С. Определены образующиеся силицидные фазы: при ИФО (Pt-Ni)<sub>2</sub>Si (185 Дж·см<sup>-2</sup>) → Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si — Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si → Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si (245 Дж·см<sup>-2</sup>) при ТО Ni<sub>2</sub>Si (350 °С) → Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si — Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si → Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si (800 °С). Три эквивалентные позиции силицидов в ориентационных соотношениях (010), [100] Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si (Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si, (Pt-Ni)<sub>2</sub>Si) || (111), [112], [121] и [211] Si обеспечивают высокую дисперсность их структуры. Сопряжение на межфазной границе Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si — Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si частично когерентное, период рядов дислокаций несоответствия около 15 нм, вектор Бюргерса типа [100] или <301>. При  $E_{\text{и}} = 245$  Дж·см<sup>-2</sup> и  $T = 800$  °С, фаза Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si не ориентирована и имеет крупноблочную (до 2 мкм) субструктуру.

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки сложных силицидов системы Pt-Ni-Si нашли широкое применение в технологии СБИС для создания низкоомных термостабильных омических контактов с мелкозалегающим переходом и диодов Шоттки с заданной высотой барьера Шоттки [1, 2]. Традиционно силицидные гетероструктуры формируют в результате твердофазной реакции при длительном термическом отжиге (ТО) тонких пленок металлов на кремниевой подложке. В ряде работ было показано, что в диапазоне технологических температур отжига 400—500 °С и времени около 30 минут при равном соотношении металлических компонентов на Si формируется двухслойная силицидная гетероструктура Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si — Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si. В то же время, необходимая гомогенная структура образуется при температуре выше 700 °С [3—7]. Относительно высокая температура и длительное время отжига не приемлемы для сохране-

ния мелкозалегающего легирования [8] и приводят к агломерации силицидной металлизации [9]. Применение таких способов обработки, как электронно-лучевая [10], ионно-лучевая [11] и фотонная обработка излучением лазера [10, 12], галогеновых [13] или ксеноновых [14] ламп значительно ускоряет синтез силицидов вследствие более эффективных механизмов активации процесса.

Как показали уже первые результаты [14, 16], эффект импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением ксеноновых ламп проявляется в столь существенном ускорении процесса, что для завершения силицидообразования в слое толщиной 0,1—0,2 мкм достаточно длительности ИФО около 1 с. В то же время, особенности твердофазной реакции образования и субструктура сложных силицидов, образующихся в условиях ИФО, недостаточно изучены, ограничены количественные данные об эффекте ИФО.

Цель данной работы — исследовать эффект ИФО в фазовых, ориентационных и субструктурных превращениях, протекающих в гетероструктуре (111)Si — пленка Ni — пленка Pt, оценить величину снижения температуры образования силицидных фаз при ИФО по сравнению с термообработкой.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные гетероструктуры Pt(25 нм) — Ni(20 нм) — (111)Si(380 мкм) — Ni(20 нм) — Pt(25 нм) формировали последовательным ионно-плазменным распылением и конденсацией металлов на установке “УРМ-040” на обе поверхности пластины кремния при давлении рабочего газа (Ar)  $5,5 \cdot 10^{-1}$  Па.

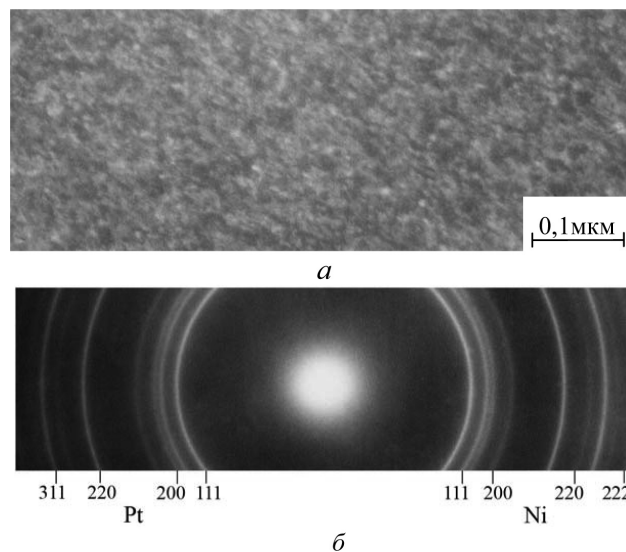
Импульсную фотонную обработку проводили в вакууме  $10^{-3}$  Па излучением ксеноновых ламп (спектральный диапазон  $\lambda = 0,2—1,2$  мкм) в интервале величин энергии поступающего на поверхность образца излучения  $E_{\text{и}} = 185—285$  Дж·см<sup>-2</sup> (время облучения соответственно 1,3—2 с). Облучение проводили с одной стороны; при этом исходили из того, что температурное поле по глубине образца однородно, то есть температурные режимы с обеих сторон пластины практически одинаковы [17, 18]. Это дает возможность оценить эффект ИФО в активации процесса силицидообразования, поскольку с учетом спектра используемого излучения можно считать, что на необлученной стороне реализуется режим быстрого термического отжига (БТО).

Поверхность пластин Si перед помещением в вакуумную установку обрабатывали в перекисно-аммиачной смеси  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} = 6:1$  и промывали в деионизованной воде. Перед конденсацией металлов поверхность Si очищали ионным травлением (Ar<sup>+</sup>).

Результаты ИФО сопоставляли с результатами изотермического отжига (30 мин) исходных гетероструктур в вакууме  $10^3$  Па при температуре 350, 400, 500, 600, 700, 800 °С.

Фазовый состав, ориентацию и субструктуру гетероструктур исследовали на электронном микроскопе ЭМВ-100БР и электронографе ЭГ-100М. Для исследований образцы готовили утонением пластины кремния с обратной стороны методом химической полировки в растворе HF: HNO<sub>3</sub> = 1 : 5.

Расчет электронограмм проводили по стандартной методике с использованием данных [19]. Наличие тонких участков кремния позволяло оп-



**Рис.1.** Микрофотография (а) и электронограмма (б) исходной пленочной гетероструктуры, сформированной на подложках (111) Si для всех видов обработки.

ределять ориентационные соотношения силицидов с подложкой, а также использовать рефлексы от Si в качестве эталонных для анализа фазового состава пленок и расчета параметров кристаллических решеток.

Анализ элементного состава по глубине гетероструктур проводили методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (РОР) на аналитическом комплексе электростатического генератора ЭГ-5 с пучком ионов 2Н<sup>+</sup> энергией 2,035 МэВ.

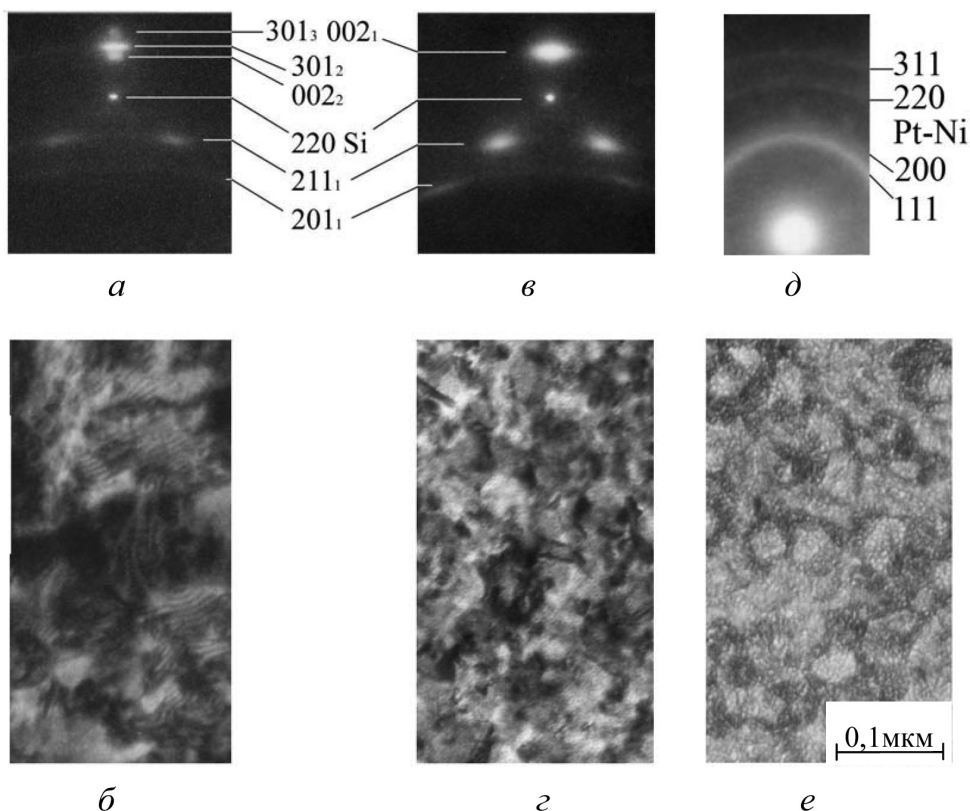
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронограмма и микрофотография исходной биметаллической гетероструктуры Pt — Ni, используемой для всех режимов обработки. Темнопольный анализ показал, что пленки имеют высокодисперсную субструктуру с размером зерен Pt и Ni, не превышающим 15 нм.

#### Фотонная обработка

На рис. 2 приведены фрагменты электронограмм и микрофотографии гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 185$  Дж·см<sup>-2</sup> на облученной (а, б) и необлученной сторонах (в, г) пластины кремния.

Из электронограмм следует, что на облученной стороне образуются следующие силицидные фазы: металлообогащенный силицид (Pt-Ni)<sub>2</sub>Si с орторомбической решеткой близкой к решетке Pd<sub>2</sub>Si



**Рис. 2.** Увеличенные фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{и} = 185 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  на облученной стороне (а, б) и необлученной стороне (в, г) пластины кремния; индексы отражений соответствуют: 1 — металлообогащенному силициду  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ ; 2 — силициду  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ ; 3 —  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ ; д, е — фрагмент микроэлектронограммы и электронномикроскопического изображения поверхностной пленки твердого раствора Pt-Ni.

( $P\bar{6}2m$ ) и сложные силициды  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  и  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  с решетками типа PtSi и NiSi соответственно. Кроме того, на поверхности силицидной гетероструктуры имеется твердый раствор Pt-Ni. Как видно из рис. 2 д, е, для слоя Pt-Ni характерны высокая дисперсность и пористость<sup>1</sup>.

Рассчитанные параметры решеток силицидов: для  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$   $a = 0,598 \text{ нм}$ ,  $b = 0,560 \text{ нм}$ ,  $c = 0,344 \text{ нм}$ ; для  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$   $a = 0,588 \text{ нм}$ ,  $b = 0,547 \text{ нм}$ ,  $c = 0,350 \text{ нм}$ ; для  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$   $a = 0,569 \text{ нм}$ ,  $b = 0,520 \text{ нм}$ ,  $c = 0,335 \text{ нм}$ . Образующаяся в этом режиме обработки силицидная гетероструктура имеет слоевое строение:  $(111)\text{Si} - \text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} - \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} - (\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ . Для всех силицидных фаз характерна двухосная текстура и нанокристаллическая субструктура с размером зерен до 40 нм. При одинаковой сингонии решеток образовавшихся силицидов, ориентационные соотношения могут быть записаны в общем виде:

$$(010), [100] \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} (\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}, (\text{Pt-Ni})_2\text{Si}) \parallel (111), [11\bar{2}], [1\bar{2}1] \text{ и } [\bar{2}11] \text{Si} \quad (1)$$

В результате расслоения силицидов при параллельной взаимной ориентации на электронномикроскопических изображениях наблюдается муар с периодом 5,6 нм (рис. 2 б) для действующих отражений 101 обеих силицидных фаз.

На необлученной стороне в этом же режиме, т.е. фактически в условиях БТО, формируется только однофазный силицид  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ . Силициды  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  и  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ , как более высокотемпературные продукты реакции, отсутствуют. Параметры решетки металлообогащенного силицида  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$  и его ориентация те же. Темнопольный анализ показал, что средний размер зерен силицида составляет около 20 нм.

Рис. 3 характеризует гетеструктуры, образующиеся при  $E_{и} = 215 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  на облученной и необлученной сторонах пластины Si. С обеих сторон формируются двухслойные силицидные гетероструктуры  $(111)\text{Si} - \text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} - \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ , которые

<sup>1</sup> В виду идентичности субструктуры слоя Pt-Ni, ее описание в других гетероструктурах опущено.

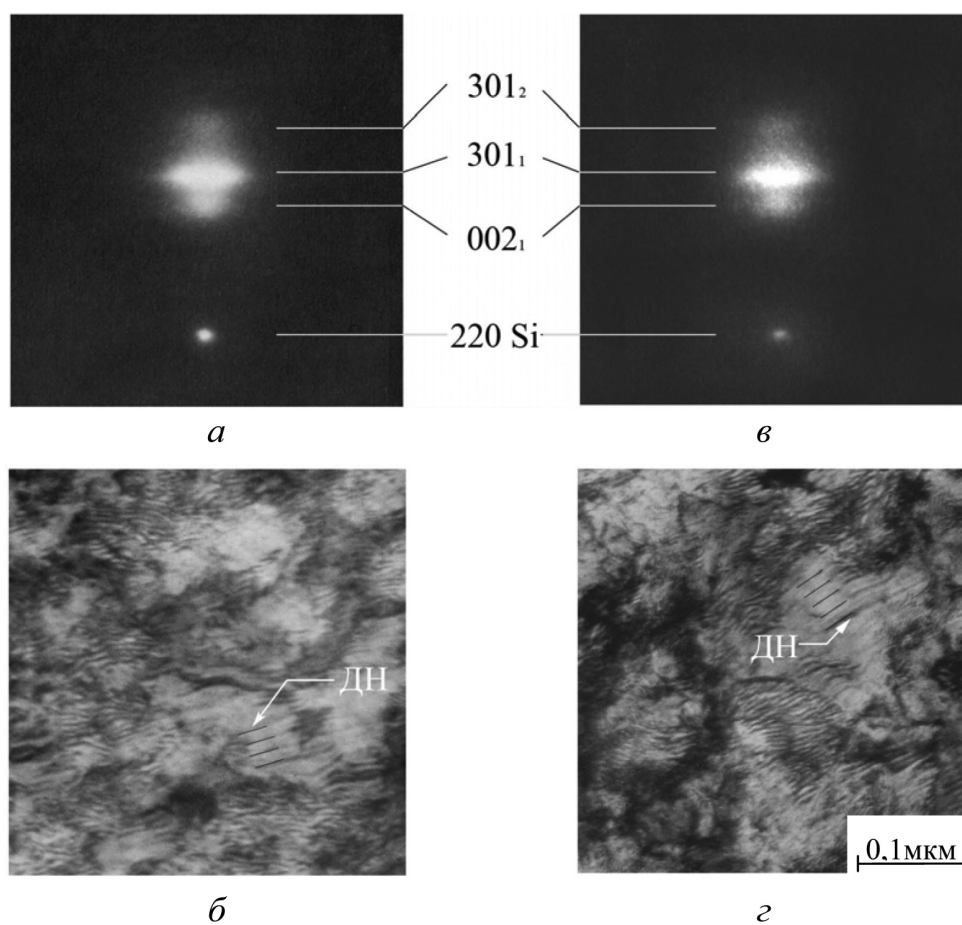
могут отличаться лишь толщиной соответствующих слоев. Силицидные фазы взаимно параллельны и ориентированы по соотношению (1), имеют параметры решетки  $a = 0,586$  нм,  $b = 0,544$  нм,  $c = 0,348$  нм для  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ ;  $a = 0,569$  нм,  $b = 0,520$  нм,  $c = 0,330$  нм для  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ .

Анализ контраста электронномикроскопических изображений показывает, что для силицидных фаз также характерна поликристаллическая субструктура с размером зерен до 50 нм. Сохранение высокой дисперсности субструктуры обусловлено зарождением фаз в трех эквивалентных ориентациях на (111)Si. Муаровые картины с периодами  $P_{M101} = 5,4\text{—}6,1$  нм для двойной дифракции на плоскостях (101) и  $P_{M301} = 4,4\text{—}5,0$  нм на плоскостях (301) параллельных силицидных фаз подтверждают расслоение силицидов по толщине. В условиях ослабления действующего отражения на межфазной границе (010) $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  — (010) $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  выявляются дислокации несоответствия (ДН на

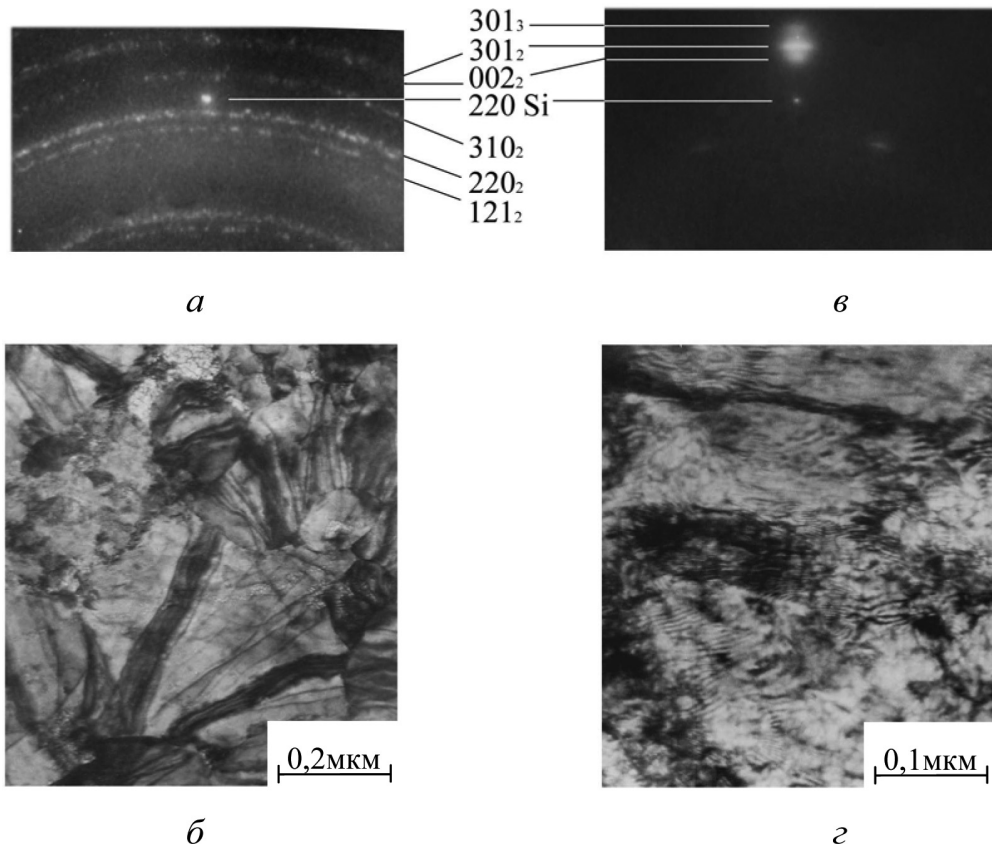
рис. 3), образующие ряды с периодом РДН = 12—15 нм. При полной компенсации размерного несоответствия решеток на межфазной границе период рядов дислокаций совпадает с удвоенным периодом муара.

При параллельном сопряжении силицидов для компенсации несоответствия  $f = 0,04$  и для  $|b| = 0,57$  нм необходима сетка дислокаций с периодом около 13 нм вдоль плотноупакованных направлений. Несовпадение расчетных и наблюдаемых периодов дислокационной сетки и муара указывает на возможную недислокационную частичную компенсацию размерного несоответствия решеток силицидов.

При  $E_{\text{и}} \geq 230$  Дж·см<sup>-2</sup>, на облучаемой поверхности формируется однофазный силицид  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ . Параметры его решетки уменьшаются с увеличением энергии облучения от  $a = 0,578$  нм,  $b = 0,540$  нм,  $c = 0,344$  нм при  $E_{\text{и}} = 230$  Дж·см<sup>-2</sup> до  $0,574$  нм,  $b = 0,536$  нм,  $c = 0,342$  нм при  $E_{\text{и}} =$



**Рис. 3.** Увеличенные фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 215$  Дж·см<sup>-2</sup> на облученной стороне (а, б) и необлученной стороне (в, г) пластины кремния. Индексы отражений соответствуют: 1 — силициду  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ ; 2 —  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ ; ДН — дислокации несоответствия.



**Рис. 4.** Увеличенные фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  на облученной стороне (*а, б*) и необлученной стороне (*в, г*) пластины кремния. Индексы отражений соответствуют: 2 — силициду  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ ; 3 —  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ .

$245 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ , что связано с увеличением содержания Ni за счет его диффузии из слоя твердого раствора Pt — Ni. В то же время, на необлученной поверхности двухфазная слоевая силицидная гетероструктура сохраняется до  $E_{\text{и}} = 245 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ . Рис. 4 иллюстрирует фазовые и субструктурные различия пленок силицидов для  $E_{\text{и}} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ : в условиях ИФО (*а, б*) и БТО (*в, г*).

В первом случае сформировалась поликристаллическая пленка  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  с двухмодальным распределением зерен по размерам:  $d_1 \approx 0,05 \text{ мкм}$  и  $d_2 \approx 0,5 \text{ мкм}$ . Крупные кристаллиты находятся в окружении ориентированных по соотношению (1) зерен высокодисперсной матрицы. Наличие изгибных контуров экстинкции на электронномикроскопическом изображении крупных кристаллитов (рис. 4 б) свидетельствуют об их изгибной деформации. Такая субструктура пленки с одновременным изменением текстуры, как правило, реализуется в результате вторичной рекристаллизации [20], когда рост зерен крупно-кристаллитной моды происходит за счет поглощения зерен высокодисперсной матри-

цы. Движущей силой вторичной рекристаллизации является отрицательная разность свободных энергий крупных кристаллитов и высокодисперсной матрицы, связанная с изменением энергии упругой деформации и поверхностей раздела в результате ориентационной и субструктурной перестройки. Действительно, с одной стороны плоскость (010) решетки PtSi не является плотноупакованной в отличие от плоскостей (100), {101} и (001). С другой стороны относительная устойчивость высокодисперсной матрицы поддерживается хорошим сопряжением с монокристаллом кремния по соотношению (1).

По ослаблению относительной интенсивности рефлексов, соответствующих силициду  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ , сформировавшемуся на обратной стороне подложки (рис. 4в), можно судить о меньшей толщине слоя этой фазы, чем при  $E_{\text{и}} = 215 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ . Уменьшение толщины сложного силицида на основе NiSi происходит вследствие диффузии Ni и Si из него в слой  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ , что отражается в изменении параметров решетки силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  в сторону NiSi ( $a = 0,584 \text{ нм}$ ,  $b = 0,542 \text{ нм}$ ,  $c = 0,347 \text{ нм}$ ).



На рис. 5 представлен спектр РОР, характеризующий элементный состав и распределение элементов по глубине гетероструктур, полученных ИФО при  $E_{и} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ . В таблице 1 сведены результаты расчета глубинного профиля элементного состава, согласно которым в интервале глубин от 15 нм до 79 нм элементный состав соответствует стехиометрии твердорастворного силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  с величиной  $x = 0,52\text{—}0,62$ , возрастающей с приближением к межфазной границе. Интересно отметить, что параметр  $x$  для этого образца, оцененный согласно правилу Вегарда, близок к указанному интервалу и равен 0,5. Монотонное изменение параметра  $x$  по глубине гетероструктуры свидетельствует о гомогенности этого силицида.

На рис. 6 приведены фрагменты электронограмм и микрофотографии гетероструктур, сформированных при  $E_{и} = 245 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  на облученной (*a*, *b*) и необлученной сторонах (*в*, *г*) пластины. В этом режиме облучения на обеих сторонах формируется гомогенный поликристаллический слой сложного силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  с параметрами решетки  $a = 0,574 \text{ нм}$ ,  $b = 0,536 \text{ нм}$ ,  $c = 0,342 \text{ нм}$ , размеры зерен которого достигают 2 мкм и не имеют преимущественной ориентации. Средний размер зерен на облученной стороне — 0,8 мкм, на обратной — 0,5 мкм). Дальнейшее увеличение  $E_{и}$  существенно не изменяет субструктуру силицида. Практически неизменными остаются и параметры решетки, что свидетельствует о насыщении  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  никелем,

Таблица 1

Распределение элементов по глубине гетероструктур, полученных ИФО при  $E_{и} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %			
	Pt	Ni	Si	O, C
15	15,9	19,2	48,9	8
31	20,0	22,5	47,5	5
46	20,2	22,8	47,0	5
61	17,1	26,9	50,1	3
80	15,6	26,5	41,9	8
101	5,1	10,5	80,5	2

содержание которого задается соотношением толщин металлов исходной гетероструктуры.

При  $E_{и} = 285 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  пленка силицида на обеих сторонах кремниевой пластины формировалась кристаллизацией из расплава. Этот факт подтверждает одинаковый температурный режим на обеих сторонах, поскольку плавление происходит при одной температуре.

Сопоставление фазового состава и субструктуры силицидов для ряда значений  $E_{и}$  на обеих сторонах пластины показывает, что эффект ИФО проявляется в опережении твердофазной реакции в гетероструктуре, подвергаемой прямому воздей-

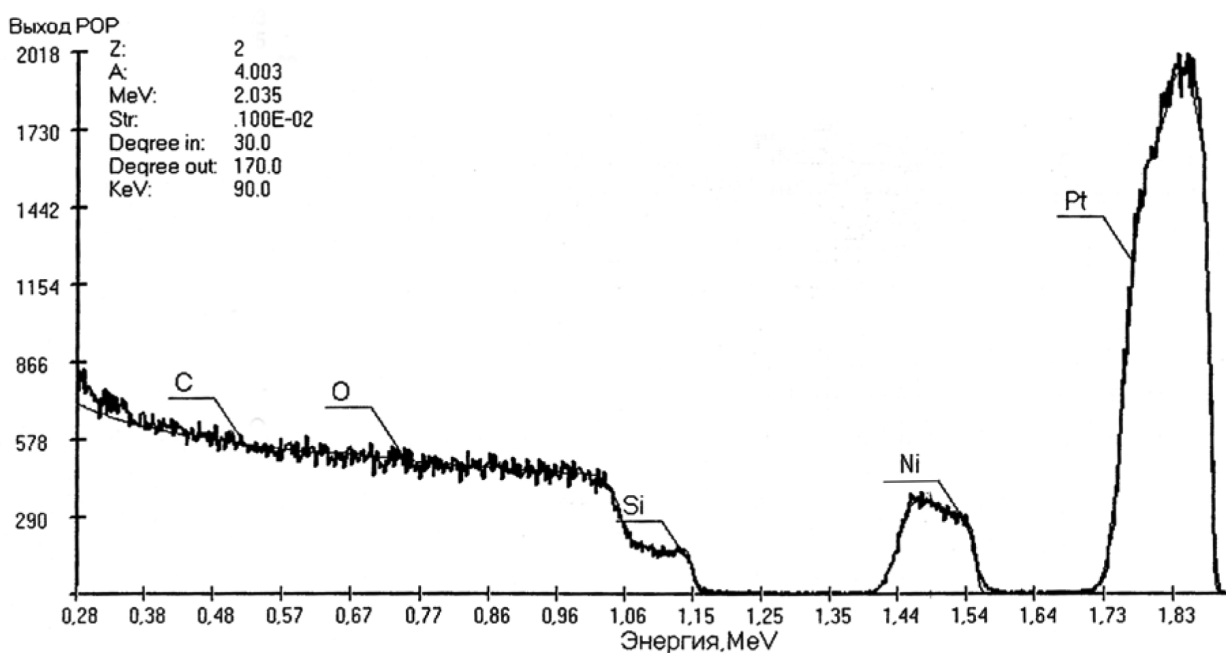


Рис. 5. Спектр обратного резерфордского рассеяния для гетероструктур, полученных ИФО при  $E_{и} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ .

твию светового излучения. В обоих случаях выявляется стадия образования силицида  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ .

**Изотермический отжиг**

На рис. 7 приведены электронограммы и микрофотографии, характеризующие гетероструктуры, сформированные при  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (б).

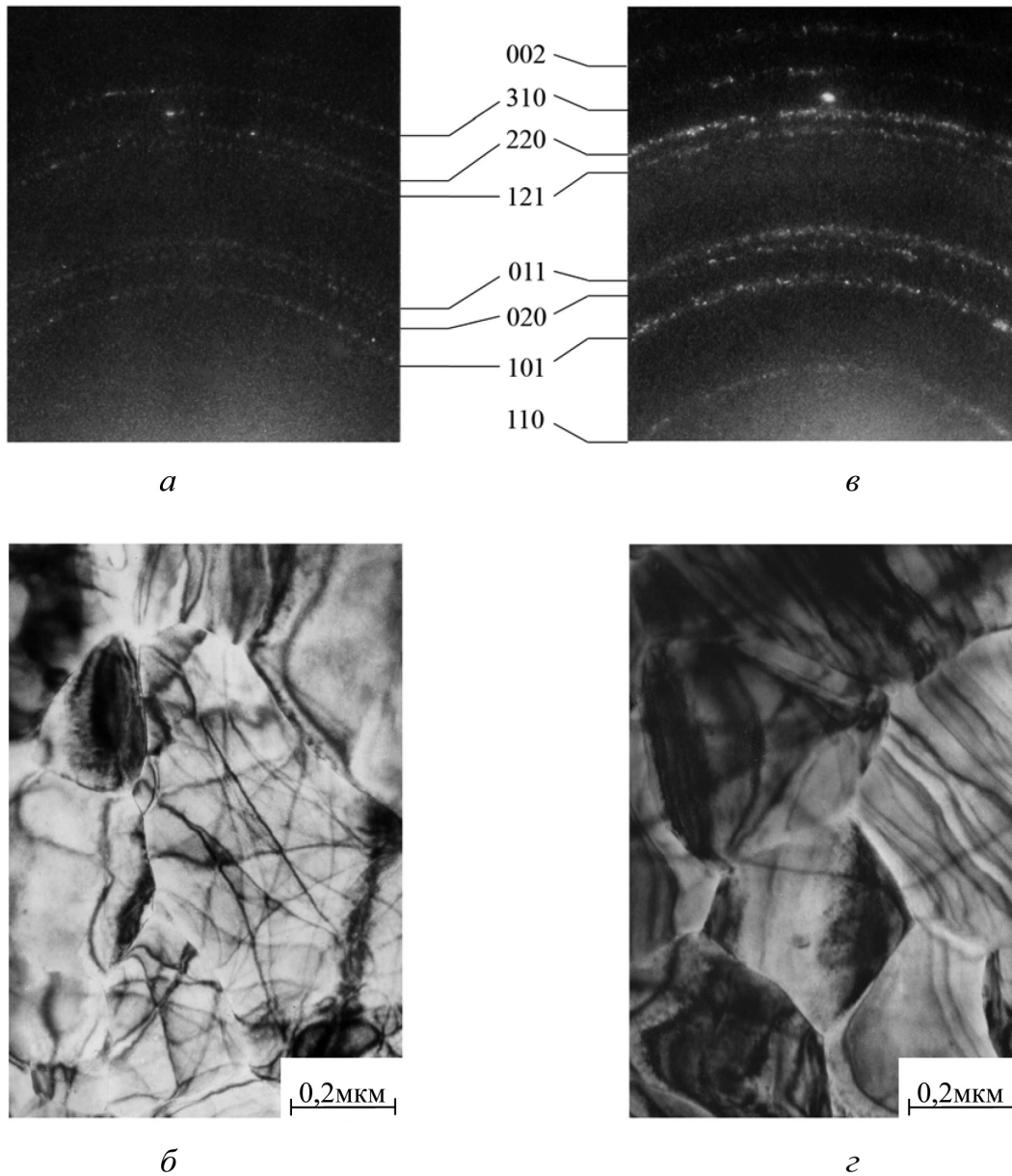
Из них следует, что в условиях изотермического отжига реакционная диффузия в системе протекает менее активно, и первым в реакцию ( $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ) вступает Ni, пленка которого контактирует с подложкой. Образуется  $\text{Ni}_2\text{Si}$  гексагональной модификации ( $P6_3/mmc$   $a = 0,3805\text{ нм}$  и  $c =$

$0,4890\text{ нм}$ ), и реализуется гетероструктура  $\text{Pt} - (\text{Pt-Ni}) - \text{Ni}_2\text{Si} - (111)\text{Si}$ . Вследствие малого размерного несоответствия с кремнием ( $f = -0,004$ ) слой силицида эпитаксиально ориентирован с подложкой по соотношению:

$$(0001)[11\bar{2}0]\text{Ni}_2\text{Si} \parallel (111)[\bar{1}10]\text{Si}. \quad (2)$$

Изгибные контура экстинкции на изображении подтверждают одноориентационную эпитаксию силицида.

При  $400\text{ }^\circ\text{C}$  формируется гетероструктура  $\text{Pt} - (\text{Pt-Ni}) - \text{Ni}_2\text{Si} - \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} - (111)\text{Si}$ . В ней металлообогащенный силицид  $\text{Ni}_2\text{Si}$  сохраняет



**Рис. 6.** Увеличенные фрагменты электронограм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 245\text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  на облученной стороне (а, б) и необлученной стороне (в, г) пластины кремния.

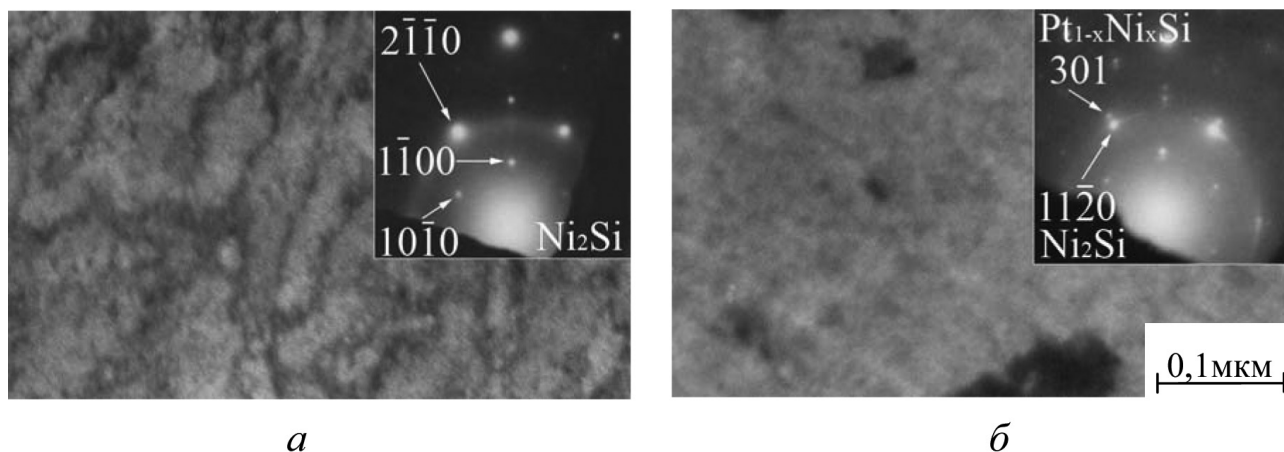


Рис. 7. Фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при  $T = 350$  °C (а) и  $T = 400$  °C (б).

ориентацию (2). Размер зерен поликристаллической платины практически не меняется. Силицид  $Pt_{1-x}Ni_xSi$ , ( $a = 0,588$  нм,  $b = 0,547$  нм,  $c = 0,350$  нм) контактирует с подложкой в ориентации (1). Темнопольный анализ показал, что средний размер его зерен составляет около 20 нм.

На рис. 8 представлены электронограммы и микрофотографии гетероструктур, сформировавшихся при  $T = 500$  °C (а, б) и 600 °C (в, з). Из них следует, что в этих режимах формируются двухслойные силицидные гетероструктуры, аналогичные полученным при ИФО в режиме БТО для  $E_{ii} = 215$  Дж·см<sup>-2</sup> и 230 Дж·см<sup>-2</sup>.

Из сопоставления фрагментов электронограмм рис. 3 и рис. 8 следует, что при ТО силицид  $Ni_{1-y}Pt_ySi$  образуется одновременно в двух модификациях: основная фаза по интенсивности отражений на электронограмме — гексагональная ( $a = 0,328$  нм и  $c = 0,522$  нм) в ориентации

$$(0001)[11\bar{2}0]Ni_{1-y}Pt_ySi \parallel (111)[1\bar{1}0]Si \quad (3)$$

и орторомбическая ( $a = 0,569$  нм,  $b = 0,520$  нм,  $c = 0,330$  нм) в ориентации (1). При ИФО наблюдается только орторомбическая фаза. Рассчитанные параметры решетки  $Pt_{1-x}Ni_xSi$  совпадают с параметрами того же силицида, образующегося при ИФО.

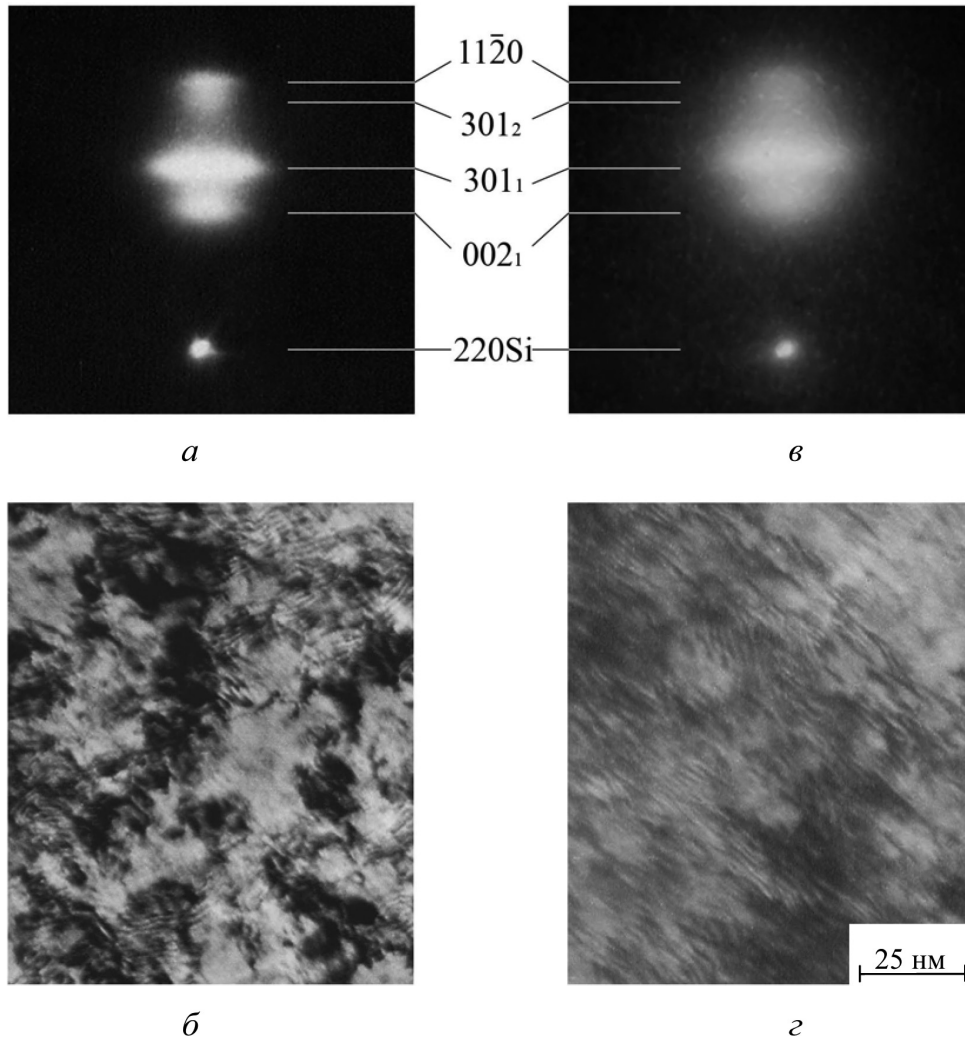
Высокая дисперсность субструктуры  $Ni_{1-y}Pt_ySi$  (размер субзерен до 50 нм) обусловлена как существованием двух модификаций, так и разориентацией субзерен гексагональной фазы до 2°. Картины муара (рис. 8 б) с периодами  $P_{M101} = 5,0$  нм для двойной дифракции на плоскостях (101) и  $P_{M301} = 4,0$  нм на плоскостях (301) параллельно сопряженных силицидных фаз свидетельствуют об их расслоении по толщине. Увеличение периодов муара

( $P_{M101} = 5,4$  нм и  $P_{M301} = 4,4$  нм) на электронно-микроскопическом изображении гетероструктуры, полученной при  $T = 600$  °C (рис. 8 з), указывает на сближение параметров кристаллических решеток силицидов. Действительно, с увеличением температуры отжига параметры решетки  $Pt_{1-x}Ni_xSi$  приближаются к параметрам NiSi ( $a = 0,584$  нм,  $b = 0,542$  нм,  $c = 0,346$  нм), вследствие увеличения содержания Ni.

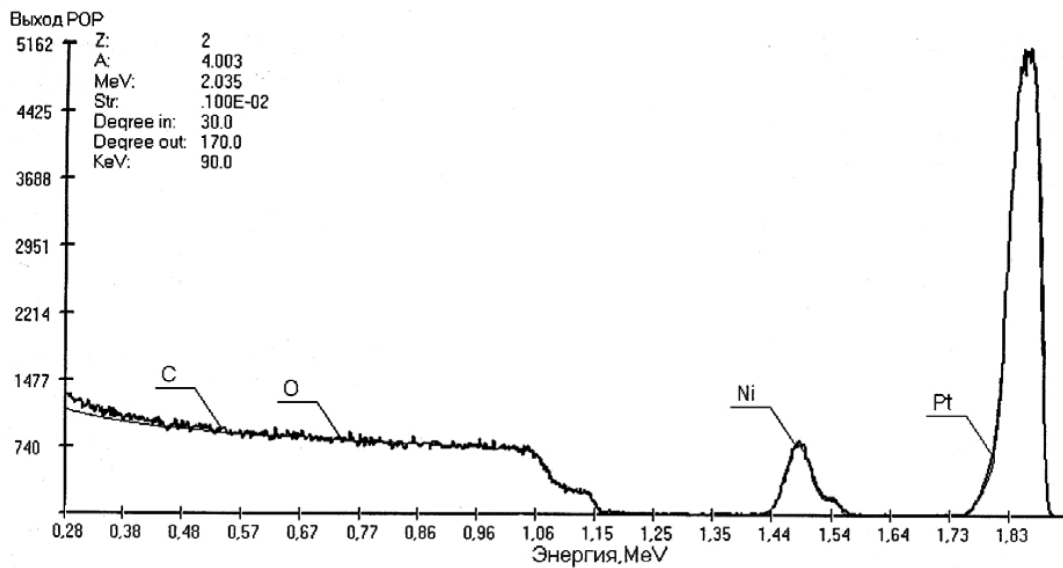
На рис. 9 представлен спектр POP, характеризующий элементный состав и распределение элементов по глубине гетероструктур, полученных ТО при  $T = 500$  °C. В таблице 2 сведены результаты расчета глубинного профиля элементного состава, согласно которым элементный состав гетероструктуры на глубине 30 нм соответствует стехиометрии твердорастворного силицида  $Pt_{1-x}Ni_xSi$  с величиной  $x = 0,2$ , а на глубине 54 нм — соответствует стехиометрии твердорастворного силицида  $Ni_{1-y}Pt_ySi$  с величиной  $y = 0,1$ . При приближении к межфазной границе на глубине 73 нм величина  $y = 0,06$ . Такое поведение глубинного профи-

Таблица 2  
Распределение элементов по глубине гетероструктур, полученных ТО при  $T = 500$  °C

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %			
	Pt	Ni	Si	O, C
36	36,0	9,1	49,0	2
54	3,7	33,9	46,3	8
73	2,0	32,1	61,9	2



**Рис. 8.** Увеличенные фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ТО:  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а, б) и  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в, г).

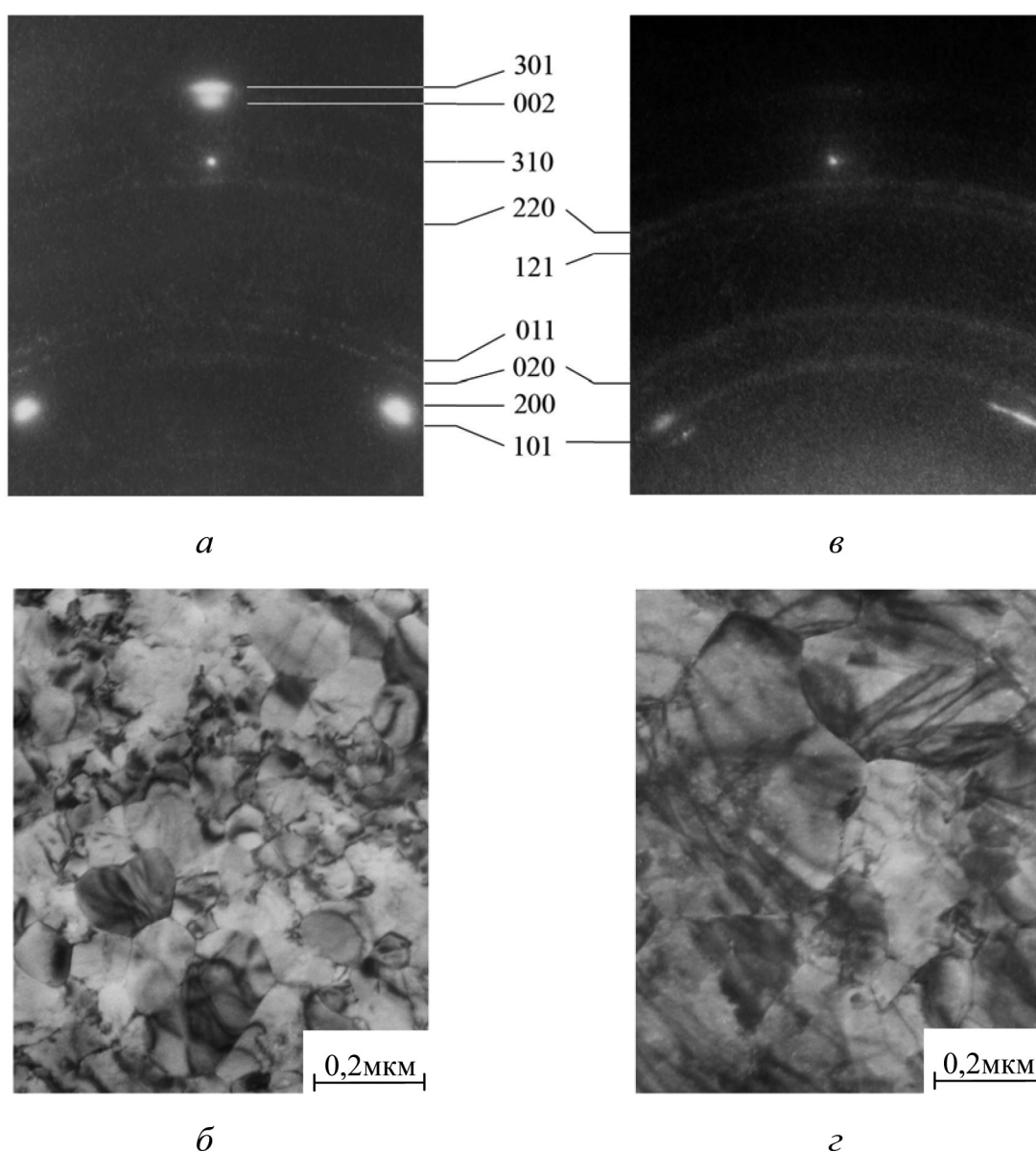


**Рис. 9.** Спектр обратного резерфордского рассеяния для гетероструктур, полученных ТО при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

ля элементного состава согласуется с результатами фазового и структурного анализа методом ПЭМ и подтверждает вывод о расслоении по толщине пленки силицидных фаз.

Электроннограммы и микрофотографии, представленные на рисунке 10, характеризуют фазовый состав, ориентацию и субструктуру гетероструктур, полученных в результате ТО при  $T = 700$  (а, б) и  $800$  °С (в, г). В этих режимах образуется однофазный силицид  $Pt_{1-x}Ni_xSi$  с параметрами кристаллической решетки:  $a = 0,578$  нм,  $b = 0,540$  нм,  $c = 0,344$  нм (для  $T = 700$  °С) и  $a = 0,574$  нм,  $b = 0,536$  нм,  $c = 0,342$  нм (для  $T = 800$  °С). При  $T = 700$  °С формируется поликристаллическая суб-

структура силицида, состоящего из отдельных кристаллитов (до 0,3 мкм) произвольной ориентации, включенных в блок матричной структуры, образованной из субзерен размером 100 нм в ориентации (1). Из сравнения с аналогичными результатами для ИФО ( $E_{и} = 245$  Дж·см<sup>-2</sup> необлученная сторона) видно, что длительное время отжига при  $T = 700$  °С обеспечивает развитие процесса собирательной рекристаллизации высокодисперсного ориентированного силицида, в то время как вторичная рекристаллизация проходит менее эффективно. При  $T = 800$  °С формируется пленка силицида  $Pt_{1-x}Ni_xSi$ , имеющая субструктуру без преимущественной ориентации и размеры кристаллитов



**Рис. 10.** Увеличенные фрагменты электроннограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ТО:  $T = 700$  °С (а, б) и  $800$  °С (в, г).

Соответствие пороговых значений образования одинаковых фаз:  
энергии при ИФО и температуры при ТО

ИФО		ТО		
Еи, Дж·см <sup>-2</sup>	фазы облученной стороны пластины	фазы обратной стороны пластины	фазы	T, °С
185	$\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} + (\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$	$(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$	$\text{Ni}_2\text{Si}$	350
215	$\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$	$\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$	$\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$	500
230	$\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$	$\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$	$\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$	700
245	$\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$	$\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$	$\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$	800

\* — крупнозернистый силицид

до 2 мкм (рис. 10 в, з), аналогичную субструктуру пленки, полученной в процессе ИФО при  $E_{\text{и}} = 245$  Дж·см<sup>-2</sup> (рис. 5).

Из сопоставления структур, образующихся при ТО и ИФО, видно сходство структурно-фазовых превращений: металлообогащенный силицид → формирование слоевой гетероструктуры  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  —  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  → распад  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  и образование гомогенного крупнозернистого силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ . При ИФО на облученной стороне пластины кремния твердофазная реакция опережает реакцию на обратной стороне. Эффект ИФО можно оценить, сопоставляя пороговые значения образования одинаковых фаз: T при ТО и  $E_{\text{и}}$  при ИФО (см. табл. 3).

Из таблицы следует, что эффект фотонной активации проявляется в снижении значений температурных порогов силицидообразования приблизительно на 100—150 °С.

### ВЫВОДЫ

Эффект фотонной активации проявляется в следующем:

1. Образование металлообогащенного твердорастворного силицида  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$  в процессе ИФО при  $E_{\text{и}} = 185$  Дж·см<sup>-2</sup> за 1,3 с и  $\text{Ni}_2\text{Si}$  в процессе ТО при  $T = 350$  °С за 30 мин, свидетельствует о более высокой диффузионной активности компонентов в первом процессе.

2. Эффект фотонной активации твердофазной реакции проявляется в снижении значений температурных порогов образования соответствующих силицидных фаз на 100—150 °С.

3. При ИФО образуется только орторомбический силицид  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ , при ТО одновременно в гексагональной (основная фаза) и орторомбической модификациях.

Работа выполнена при поддержке 06-03-96503р-центр-офи, ИИШ — 7098.2006.3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ellwanger R.S., Morgan A.E., Stacy W.T., Tamminga J. The Schottky barrier height of platinum nickel silicide // J.Vac.Sci. and Tech.B: Microelectronics and Nanometer Structure. 1983 V. 1. № 3. P. 533—539.
2. Lee P.S., Pey K.L., Mangelinch D. [et all]. New salicidation technology with Ni(Pt) alloy for MOSFETs // IEEE Electron devices Lett. 2001. V. 22. P 568—572.
3. Mantovani S., Nava F., Nobili C. [et all]. Pt — Ni bilayers on n-type silicon: Metallurgical and electrical behavior // J.Appl. Phys. 1984. V. 55. № 4. P. 899—908.
4. Finstad T.G., Nicolet M-A. Silicide formation with bilayers of Pd-Pt, Pd-Ni and Pt-Ni // J.Appl. Phys. 1979. V. 50. № 1. P. 303—307.
5. Ottaviani G., Tu K.N., Chu W.K. [et all]. NiSi Formation at the NiPt/Si System // J.Appl.Phys. 1982. V. 53. № 7. P. 4903—4906.
6. Lee P.S., Pey K.L., Mangelinch D. [et all]. Layer inversion of Ni(Pt)Si on mixed phase Si films // Electrochem. Solid-State Lett. 2002. V. 5. № 3. P. G15—G17.
7. Иевлев В.М., Шведов Е.В., Солдатенко С.А., Кущев С.Б., Горожанкин Ю.В. Формирование силицидов при изотермическом отжиге тонкой пленки твердого раствора (Ni-Pt) и пленочной гетероструктуры Pt — Ni на кремнии. // Вестник ВГТУ. Серия “Материаловедение”. 2004. Вып. 1.15. С. 34—38.

8. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
9. Lee P.S., Pey K.L., Mangelinch D., [et all]. On the morphological changes of Ni- and Ni(Pt)-silicides // J. Electrochem.Soc. 2005. V. 152. № 4. P. G305—G308.
10. Shibata T., Sigmon T.N., Gibbons J.E., Regoline J. L. Silicide formation using a scanning CW laser beam // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 5. P. 637—652.
11. Tsaor K.Y., Lian Z.L., Mayer J.W. Ion-beam-induced silicide formation // Appl.Phys.Lett. 1979. V. 34. № 2. P. 168—170.
12. Shibata T., Gibbons J.E., Sigmon T.N. Silicide formation using a scanning CW laser beam // Appl.Phys.Lett. 1980. V. 38. № 7. P. 566—569.
13. Saiton S., Ishiwara H., Asano T. [et all]. Single crystalline silicide formation // Jap. J.Appl. Phys. 1981. V. 20. № 9. P. 1649—1656.
14. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Злобин В.П. Структура и состав силицидов, образующихся при фотонном отжиге Pt на Si // ФХОМ. 1986. № 2. С. 128—130.
15. Nylandsted Larsen A., Chevallier J., Sorensen T. Growth of nickel silicides on silicon by short duration incoherent light exposure // Functional materials. 1999. V. 6. № 5. P. 920—925.
16. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Санин В.Н. Твердофазный синтез силицидов при импульсной фотонной обработке гетеросистем Si — Me (Me: Pt, Pd, Ni, Mo, Ti) // ФХОМ. 2002. № 1. С. 27—31.
17. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Сербин О.В. и др. Эффект двухсторонней импульсной фотонной обработки гетероструктур Me-Si // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 2001. № 1.10. С. 77—79.
18. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. — Pensilvania: ICPDS, 1997.
19. Пулипенко В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС // Минск. Изд. центр БГУ. 2004. 531 с.
20. Ghazlene H.B., Beaufriere P., Authier A. Crystallography of PtSi films on (001) silicon // J.Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 3998—4004.

## ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ-АКТИВАТОРОВ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ. I. ЧИСТО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

© 2007 И. К. Маршаков, Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина

Воронежский государственный университет

*Поступила в редакцию 21.11.07*

Анодное поведение серебра в щелочных растворах интерпретировано на основе представлений об адсорбции гидроксид-ионов, их взаимодействии с поверхностью электрода и образовании при потере электрона адсорбционных комплексов серебра. Вторичные процессы с участием этих комплексов определяют появление оксидов серебра, растворимых продуктов анодного окисления серебра и его пассивацию.

### ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение серебра в щелочных средах протекает с образованием труднорастворимых соединений. В основном это оксиды серебра [1—3]. Многие авторы полагают, что с увеличением потенциала оксид или оксиды постепенно покрывают всю поверхность электрода, это и приводит к наступлению пассивности [1]. При этом к рассмотрению не привлекаются представления об адсорбции воды или гидроксид-ионов, поскольку считалось, что серебро не имеет ярко выраженных гидрофильных свойств или вовсе гидрофобно [4]. Однако благодаря исследованиям [5, 6] было установлено, что вода и гидроксид-ионы адсорбируются на серебре не только в щелочных средах, но и в нейтральных и достаточно кислых растворах. Активность гидроксид-ионов на поверхности серебра может достигать высоких значений, определяя механизм его растворения при анодной поляризации. Таким образом, в свете полученных данных, появилась возможность описать процесс анодного растворения серебра в щелочных растворах с принципиально иной точки зрения не только на стадии формирования оксидов, но и в области пассивного состояния. И, кроме того, рассмотреть механизм анодного растворения серебряного электрода в щелочных средах, содержащих анионы-активаторы, такие как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Медь в щелочных растворах при наличии анионов-активаторов (хлорида, сульфата и т. п.) при определенных потенциалах испытывает локальную депассивацию, что вызывает питтинговое разрушение электрода [7—9]. В связи с этим представ-

ляет интерес рассмотрение подобных процессов в этих же условиях на серебре.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды были из серебра, содержащего примеси не более 0,01 ат. %. Рабочую поверхность зачищали на наждачной бумаге различной зернистости, обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Армировали электроды в отвержденную эпоксидную смолу.

Растворы готовили из реактивов «х.ч.» на бидистилляте. Электрохимическая ячейка имела разделенные шлифом анодное и катодное пространства. При проведении опытов на статичном Ag-электроде рабочие растворы не деаэрировали, так как результаты, полученные при естественной аэрации и в деаэрированном растворе, практически не отличались. При работе с вращающимся дисковым электродом с кольцом растворы подвергали деаэрации продуванием аргона марки «х.ч.» в течение часа. Методика работы с вращающимся дисковым электродом (ВДЭК) описана в [10—11]. Поляризационные исследования проведены на потенциостате П-5827М. Электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении циклической вольтамперограммы статичного серебряного электрода в 0,1 М NaOH [3] можно выделить два анодных пика  $A_1$  и  $A_2$ , соответствующих окислению металлического



серебра до  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{AgO}$  и два катодных пика  $K_2$  и  $K_1$ , при потенциалах которых происходит восстановление  $\text{AgO}$  до  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{Ag}$ . Помимо этого, можно наблюдать и предпик  $A_0$ , относящийся к преимущественному окислению активных участков поверхности серебра и возникновению  $\text{Ag}(\text{OH})_{\text{адс}}$  и монослоя  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Образование оксидов серебра происходит при потенциалах положительнее соответствующих равновесных потенциалов электродов  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}+\text{OH}^-$  и  $\text{Ag}/\text{AgO}+\text{OH}^-$  в 0,1 М  $\text{NaOH}$ , а их восстановление при потенциалах более отрицательных, чем соответствующие равновесные. Следовательно, термодинамика допускает необратимое течение описанных процессов и, действительно, разность потенциалов, соответствующих анодных и катодных пиков превосходит 0,059 В [12].

Наличие катодных пиков указывает на образование при анодном окислении серебра в данных условиях малорастворимых продуктов. О том, что при потенциалах пика  $K_1$  восстанавливаются продукты окисления серебра, образовавшиеся при потенциалах пика  $A_1$ , говорит циклограмма на рис. 1а. А инверсия потенциала за пиком  $A_1$  приводит к появлению только одного катодного пика  $K_1$ , изменение же направления поляризации при потенциалах пика  $A_2$  обуславливает возникновение уже двух пиков  $K_2$  и  $K_1$ . Обращает на себя внимание в этих опытах и то, что в случае инверсии при потенциалах на восходящих ветвях пиков  $A_1$  и  $A_2$  ток остается анодным, несмотря на заметное уменьшение потенциала. То есть, серебро при этих потенциалах находится в весьма активном состоянии, которое сохраняется и при уменьшении электродного потенциала.

Увеличение концентрации щелочи приводит к смещению активных участков восходящих ветвей пиков  $A_1$  и  $A_2$  в область отрицательных потенциалов, увеличиваются токи пассивации, а потенциалы пассивации уменьшаются. Причем изменение потенциала пассивации с увеличением рН происходит по линейному закону с углом наклона  $63 \pm 0,6$  мВ. Это достаточно близко к значению предлогарифмического коэффициента зависимости потенциалов электродов равновесных реакций образования оксидов серебра от рН.

Практическое совпадение потенциалов пассивации и равновесных потенциалов по мнению некоторых авторов [13] говорит о том, что пассивность вызывается созданием пленки оксида на поверхности электрода. По нашему мнению такое совпадение свидетельствует только о том, что к

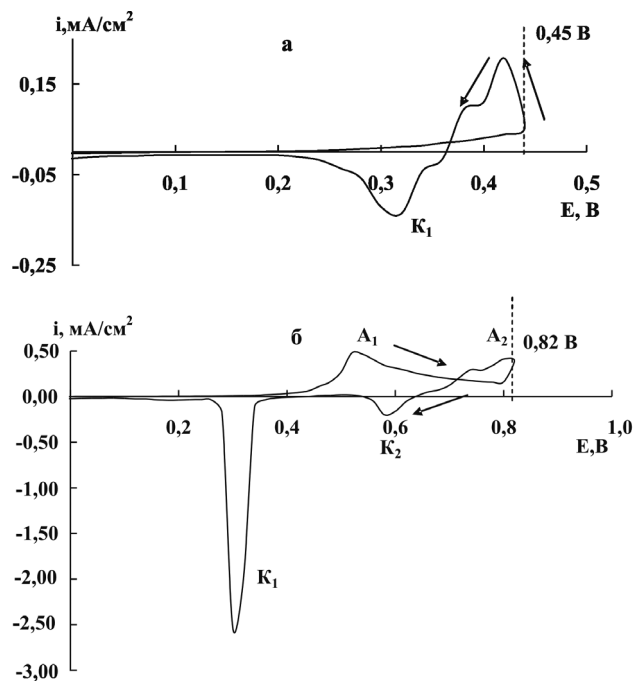
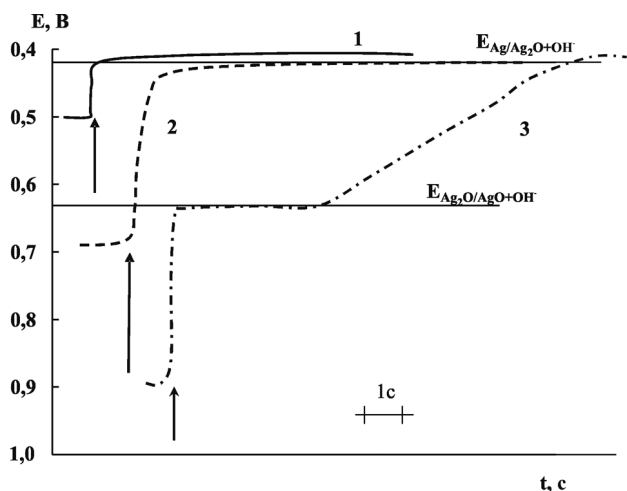


Рис. 1. Цикловольтамперограммы (0,12 В/мин)  $\text{Ag}$ -электрода в 0,1 М  $\text{NaOH}$  при различных потенциалах инверсии.

наступлению пассивности электрода на его поверхности сформировались оксиды, соответствующие стехиометрии фазовых оксидов  $\text{Ag}_2\text{O}$  или  $\text{AgO}$ . Большие потенциалы, которые наблюдаются при анодных пиках, свидетельствуют о необратимости реакций окисления при выбранном режиме наложения электродного потенциала.

Слой оксида, сформированный в данных условиях, конечно, не является беспористым и не обладает совершенной структурой, поэтому не может полностью экранировать электрод от раствора и вызвать резкое уменьшение плотности анодного тока. Если все же допустить, что пассивность вызывается изоляцией поверхности электрода, то оно должно сохраняться все время пока существует этот слой оксида. Однако из рис. 2 видно, что потенциалы  $\text{Ag}$ -электродов, которые предварительно в течение 2 минут выдерживали при потенциалах активного 0,5 В (кривая 1) и пассивного 0,7 В (кривая 2) состояний; после прекращения анодной поляризации практически мгновенно смещаются до потенциала равновесного электрода  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}+\text{OH}^-$ . Это, прежде всего, говорит о том, что в электрохимическом отношении оба электрода после прекращения анодной поляризации не отличаются друг от друга, независимо от того, покрыта часть поверхности электрода оксидной пленкой или эта пленка практически полностью закрывает поверхность



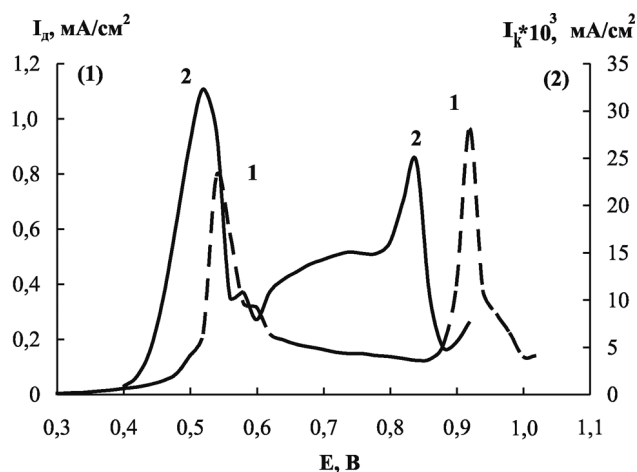
**Рис. 2.** Хронопотенциограммы Ag-электрода в 0,1 М NaOH после отключения поляризации при  $E = 0,5$  (1); 0,7 (2); 0,9 В (3),  $\uparrow$  — момент отключения поляризации.

электрода. При выдержке при потенциалах второй пассивности (кривая 3) электродный потенциал серебра вначале принимает значение, которое определяется функционированием электрода  $AgO/Ag_2O + OH^-$  и только после растворения  $AgO$  он становится равным потенциалу  $Ag/Ag_2O + OH^-$ . При этом следует заметить, что слой оксида на электроде после прекращения анодной поляризации химически не мог столь быстро раствориться, поэтому стремительное уменьшение электродного потенциала можно объяснить только десорбцией частиц, вызывающих пассивность.

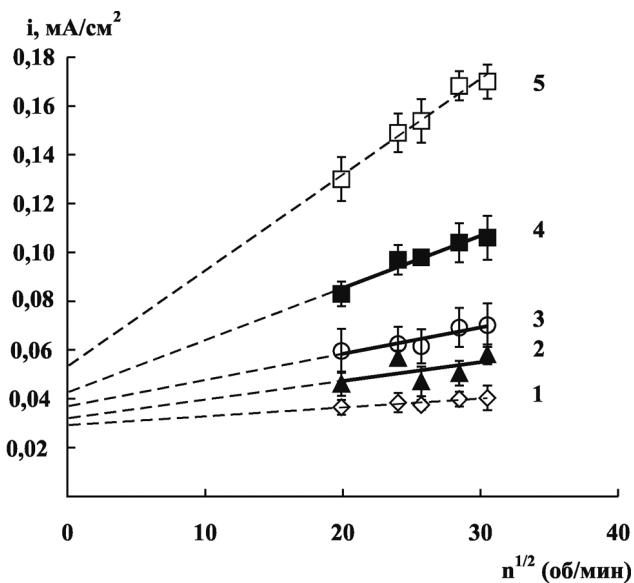
С увеличением pH раствора восходящие ветви анодных пиков смещаются в сторону отрицательных потенциалов, но это не связано с уменьшением перенапряжения анодной реакции. Оно остается постоянным равным примерно 0,12 В. Увеличение анодных токов, видимо, обусловлено, возрастанием доли растворимых продуктов окисления серебра. Подтвердить наличие растворимых продуктов окисления серебра позволяет сравнение общих катодных и анодных зарядов для растворов щелочи с различной концентрацией. Действительно, общие анодный и катодный заряды для 0,1 М NaOH соизмеримы друг с другом. Но уже в 0,5 М NaOH между анодным и катодным зарядами существует заметная разница и доля растворимых продуктов на 9 % в 0,5 М NaOH выше по сравнению с 0,1 М NaOH. Экспериментальное подтверждение образования растворимых продуктов в ходе анодного окисления серебряного электрода было

получено с помощью ВДЭК. Растворимые продукты могут возникать как в процессе анодного окисления серебряного электрода, так и при химическом растворении уже сформировавшегося оксида. Образовавшиеся продукты окисления серебряного диска имеют низкое катодное перенапряжение, поэтому они легко восстанавливаются на графитовом кольце при потенциале 0,2 В. Фиксируемый на кольцевом электроде ток, представляет сумму токов восстановления продуктов анодной и химической реакций. Прерывая анодную поляризацию Ag-диска при выбранном потенциале, можно определить скорость химического растворения оксида, образованного на данном этапе. Начиная с потенциалов восходящей ветви первого анодного пика  $A_1$  количество растворимых частиц возрастает (рис. 3). При этих потенциалах также образуется оксид  $Ag_2O$ , и рост тока на кольце можно было бы связать с его химическим растворением, но это не так. Об этом свидетельствуют весьма малые токи на кольце после прекращения анодной поляризации запасивированного предварительно диска. Эти токи в начальный период времени не превышают 3—5 мкА/см<sup>2</sup> и практически не влияют на зависимость общего потока растворимых продуктов от общего анодного тока на диске.

С помощью вращающегося дискового электрода предпринята попытка определения характера контроля анодного процесса на серебре в щелочном растворе. На рис. 4 приведены зависимости анодного тока от корня квадратного из скорости вращения серебряного электрода. Они не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о



**Рис. 3.** Анодная потенциодинамическая кривая (0,1 В/мин) на Ag-диске (1) и соответствующие токи восстановления растворимых продуктов на кольцевом графитовом электроде (2) в 0,1М NaOH.

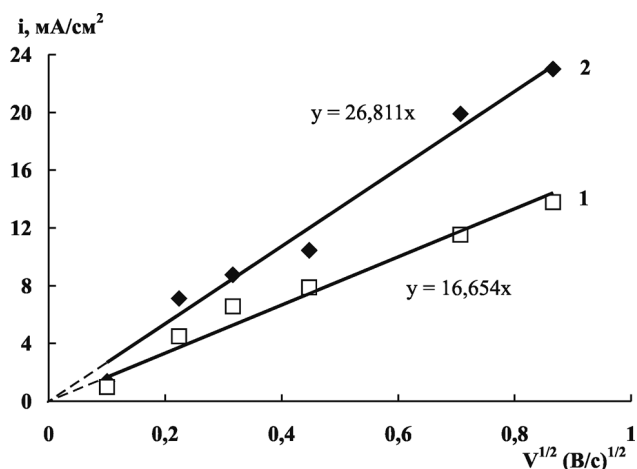


**Рис. 4.** Зависимость анодного тока от скорости вращения дискового Ag-электрода в 0,1 М NaOH при потенциалах: 0,39 (1); 0,41 (2); 0,44 (3); 0,46 (4); 0,48 В (5).

наличии недиффузионных ограничений в процессе анодного окисления серебряного электрода [14]. Но при потенциалах начала восходящей ветви пика  $A_1$ , когда на поверхности электрода мало оксида и он еще не покрывает полностью его поверхность, положение этой зависимости дает основание полагать, что в начале анодного окисления Ag-электрода образуются растворимые продукты, и их диффузия в заметной степени контролирует анодный процесс, что согласуется с данными [15].

Допуская, что анодная реакция на серебре в исследуемых растворах первого порядка, по методике А.Н. Фрумкина и Г.А. Тедорадзе [14] были построены зависимости  $i_a^{-1} \sim n^{-1/2}$ , экстраполяция которых дает недиффузионные токи. Полулогарифмическая зависимость плотности этого тока от потенциала линейна. И ее наклон равен  $0,14 \pm 0,03$ , что достаточно близко к величине 0,118. Это говорит о наличии недиффузионной лимитирующей стадии. При потенциалах, соответствующих пассивному состоянию электрода, наблюдаемая зависимость анодного тока от частоты вращения электрода, также не экстраполируется в начало координат. Полученные результаты говорят, что в щелочных растворах контролирующая стадия анодного окисления серебра меняется от диффузионной в растворе электролита до какой-то другой не жидко-диффузионной. Отсутствие влияния вращения электрода наблюдается и при ограничении скоро-

сти процесса стадией диффузии в твердой фазе. При чем наиболее вероятна такая ситуация, когда электрод практически полностью покрывается оксидом и диффузия участников реакции осуществляется в порах оксидного слоя или в самом оксиде. Так, зависимость анодного тока от скорости наложения электродного потенциала в области пиков  $A_1$  и  $A_2$  линейна и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует согласно [12] в пользу наличия диффузионных ограничений в процессе анодного растворения (рис. 5). Образовавшийся фазовый оксид на поверхности серебра, конечно, пористый и имеет массу структурных дефектов. Об этом свидетельствуют большие значения коэффициентов диффузии продуктов окисления Ag-электрода, определенные из уравнения Рэндлса-Шевчика. В расчете полагали, что концентрация ионов серебра у поверхности электрода определяется произведением растворимости оксида  $Ag_2O$ , который существует при потенциалах пика  $A_1$  и  $A_2$ . Значения коэффициентов диффузии в области первого пика равно  $1,48 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , а второго пика  $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Эти значения, конечно, меньше коэффициентов диффузии для ионов металлов в водных растворах, но они и значительно больше коэффициентов диффузии ионов металлов в твердой фазе. Однако нужно иметь в виду, что диффузионный путь ионов  $Ag^+$  проходит не только через поры оксидов, заполненные раствором электролита, но и через достаточно дефектный барьерный слой, непосредственно прилегающий к металлу. Этот слой обычно нестабилен и обладает повышенной концентрацией структурных дефектов, поэтому коэффициенты диффузии компонентов в нем



**Рис. 5.** Влияние скорости развертки потенциала на величину анодных токов при максимумах  $A_1$  (1) и  $A_2$  (2) на Ag-электроде в 0,1 М NaOH.

значительно выше, чем в стабильных фазах, но меньше, чем в водных растворах.

Анализ электродных процессов в районе пика  $A_2$  затруднен из-за одновременного протекания окисления  $Ag_2O$  и стадийного анодного окисления серебра. Однако, используя величины площадей под анодными и катодными пиками, возможно рассчитать количество электричества идущего на ту или другую реакцию. Оказалось, что лишь 13% от общего анодного заряда, прошедшего при потенциалах пика  $A_2$ , при данном режиме поляризации идет на стадийное анодное окисление серебра, а остальное электричество тратится на окисление  $Ag_2O$ , образовавшегося при потенциалах пика  $A_1$  и следующего за ним пассивного состояния.

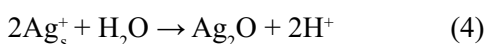
Полученные экспериментальные данные позволяют представить кинетику анодного процесса на серебре в щелочном растворе следующим образом. При погружении  $Ag$ -электрода в водный щелочной раствор даже при весьма отрицательных потенциалах ( $-1,2$  В), происходит адсорбция гидроксид-ионов [5, 6]. С увеличением потенциала они взаимодействуют с металлом и образуют поверхностные комплексы, причем при определенных потенциалах этот процесс происходит одновременно с отрывом электрона или его части [16]. Состав поверхностного комплекса неизвестен, однако будем представлять его формулой  $AgOH_{алс}$ , поэтому эту стадию можно записать в виде уравнения:



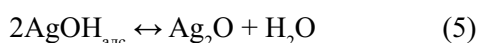
Образовавшиеся  $AgOH_{алс}$  частично гидратируются и переходят в приэлектродный слой  $s$ :



Соединение  $AgOH$  является основанием средней силы [17], поэтому в растворе оно создает достаточно высокую концентрацию ионов серебра, часть которых диффундирует в объем раствора, а другая часть гидролизует и образует фазу  $Ag_2O$ :

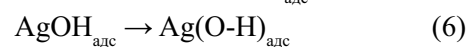


Определенная часть комплексов  $AgOH_{алс}$ , видимо, в результате дегидратации сразу будет переходить в оксид:



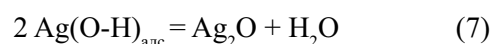
При сдвиге электродного потенциала в положительном направлении взаимодействие поверхностных атомов серебра и ионов гидроксида увеличивается и происходит изменение электронной

структуры адсорбционного комплекса. Из-за смещения электрона от кислорода к металлу возникает труднорастворимый комплекс, который также как в [18], запишем в виде  $Ag(O-H)_{алс}$ :



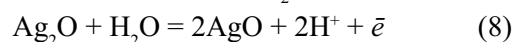
Этот комплекс блокирует активные участки поверхности электрода и вызывает анодную пассивацию. Естественно, что при прекращении анодной поляризации тут же происходит превращение блокирующих труднорастворимых комплексов в комплексы, которые гидратируются и переходят в раствор или дегидрируются с образованием  $Ag_2O$ .

Необходимо, отметить, что образование блокирующих комплексов происходит при потенциалах, которые меньше потенциалов анодного пика  $A_1$ , на это указывает уменьшение растворимых продуктов окисления до появления анодных пиков (рис. 3). Это также означает, что комплексы  $Ag(O-H)_{алс}$  также могут дегидратироваться с образованием фазового оксида:



При потенциалах пассивного состояния только эта реакция будет приводить к образованию  $Ag_2O$ .

При потенциалах пика  $A_2$  общепринято считать, что идет реакция окисления  $Ag_2O$ :

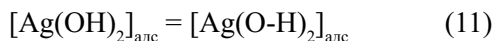


Но, следует допустить, что также имеет место стадийное анодное окисление серебра:



Подробное изучение этих процессов представляет отдельную задачу, однако на основе полученного экспериментального материала можно определенно утверждать, что вторая пассивность серебра не связана с образованием на электроде слоя оксидов, так как электродный потенциал серебра из пассивной области (за пиком  $A_2$ ) после прекращения поляризации возвращается к значениям активной области  $E = 0,41$  В (рис. 2, кривая 3). Вторая пассивация не может быть обусловлена какими-либо изменениями в природе частиц  $Ag(O-H)_{алс}$ , так как при стадийном анодном окислении это первая стадия не может быть лимитирующей [19]. Следовательно, вторая пассивация должна быть обусловлена продуктами второй стадии (10), когда при столь положительных анодных потенциалах кислород в комплексе  $[Ag(OH)_2]_{алс}^-$  в

большей мере взаимодействует с металлом и дает труднорастворимые соединения, которые блокируют активные участки поверхности электрода и переводят их в пассивное состояние. Схематично, этот процесс, как и в случае первой пассивации, можно представить следующим образом:



При дальнейшем увеличении анодного потенциала эти комплексы частично растворяются, но, скорее всего, подвергаются дегидратации с образованием  $\text{Ag}_2\text{O}$ . При еще более высоких анодных потенциалах положение усложняется разложением воды с выделением кислорода.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 06-03-32274-а.*

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представления о способности серебра адсорбировать ионы гидроксида оказались достаточно полезными при рассмотрении анодного поведения  $\text{Ag}$ -электрода в щелочных растворах. Предположение об изменении электронной структуры адсорбционного комплекса и в связи с этим уменьшение его растворимости объясняет переход от активного окисления к пассивному. Развиваемые положения могут быть применимы для более глубокого понимания анодного поведения серебра в активной области, а также процессов локальной депассивации и возникновения питтинговых поражений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Видович Г.Л., Лейкис Д.И., Кабанов Б.Н. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. №4. С. 855—857.
2. Jovic B.M., Jovic V.D., Staford G.R. // *Electrochemical Communication*. 1999. V.1. № 6. P. 247—251.
3. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. // *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—386.
4. Маричев В.А. // *Электрохимия*. 1997. Т. 33. № 9. С. 1069—1076.
5. Маричев В.А. // *Защита металлов*. 2003. Т. 30. № 2. С. 125—132.
6. Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V. 430. P. 47—56.
7. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
8. Кузнецов Ю.И. // *Защита металлов*. 1987. № 5. С. 739—747.
9. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2005. Т. 7. № 4. С. 417—423.
10. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*. М.: Наука. 1987. 247 с.
11. Лесных Н.Н., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. № 4. С. 1—6.
12. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир. 1974. — 552 с.
13. Сухотин А.М. // *Успехи химии*. 1956. Т. 25. № 3. С. 312—321.
14. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз. 1953.
15. Ambrose J., Barradas R.G. // *Electrochimica Acta*. 1974. V. 19. P. 781—786.
16. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 9. С. 939—945.
17. Некрасов Б.В. *Основы общей химии: в 2 ч. Ч.2*. М.: Химия. 1970. 413 с.
18. Скорчеллетти В.В. *Теоретические основы коррозии металлов*, Л.: Химия. 1973. 263 с.
19. Лосев В.В. // *Итоги науки. Электрохимия* // 1971. Т. 6. С. 65—69.

## ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ-АКТИВАТОРОВ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ. II. СУЛЬФАТ- И НИТРАТ-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

© 2007 И. К. Маршаков, Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.11.07

Изучено анодное поведение серебра в щелочных средах с добавкой сульфат- и нитрат-ионов. Показано, что в присутствии сульфатов до концентрации 0,1М в активных областях наблюдается облегчение анодного окисления серебра, а при более высоких концентрациях сульфата в области пассивного состояния — локальная активация и образование питтингов. В щелочных средах, содержащих нитрат-ионы так же наблюдается локальная активация серебряного электрода, но при потенциалах более положительных, чем в щелочно-сульфатных растворах. Дана интерпретация экспериментальных данных на основе адсорбционных представлений.

### ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционная способность компонентов раствора по-разному зависит от их природы, концентрации и значений электродного потенциала, поэтому при изменении этих параметров можно ожидать неожиданное влияние конкурирующей адсорбции нескольких активных частиц на кинетику электродного процесса. Анодное окисление серебра в щелочных средах связано с адсорбцией гидроксид-ионов, их взаимодействием с атомами серебра, сопровождаемым отдачей электрона. В результате образуется адсорбционный комплекс, который условно обозначается формулой  $\text{AgOH}_{\text{адс}}$  [1]. Введение в щелочной раствор анионов-активаторов приводит к конкурирующей адсорбции с гидроксид-ионами, которая в зависимости от значений электродного потенциала может вызвать различные эффекты. В данной работе рассматриваются результаты по влиянию анионов, которые с ионами серебра дают достаточно хорошо растворимые соединения. Методика исследования описана в [1].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В щелочных растворах, содержащих небольшие добавки сульфат- и нитрат-ионов ( $< 0,1 \text{ M}$ ) восходящие ветви анодных пиков  $A_1$  и  $A_2$  смещаются в сторону отрицательных потенциалов, возрастают как анодные так и катодные пики, а потенциалы анодных пиков уменьшаются (рис. 1). В этом

случае в результате первой стадии образуется не  $\text{AgOH}_{\text{адс}}$  как это было в чисто-щелочном растворе, а возникает смешанный адсорбционный комплекс. Адсорбция сульфат и гидроксид-ионов и последующее их взаимодействие с поверхностными атомами серебра с потерей электрона приводит к образованию комплексов, которые условно обозначим формулой  $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$ . Эта стадия может быть представлена уравнением:

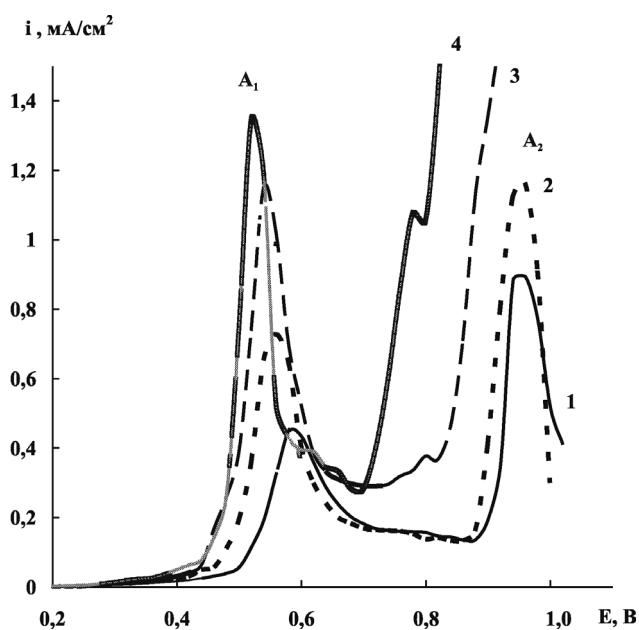


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые (0,1 В/мин) на статичном Ag-электроде в 0,05 М NaOH + xМ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при x = 0,0 (1); 0,1 (2); 0,4 (3); 0,5 М (4).

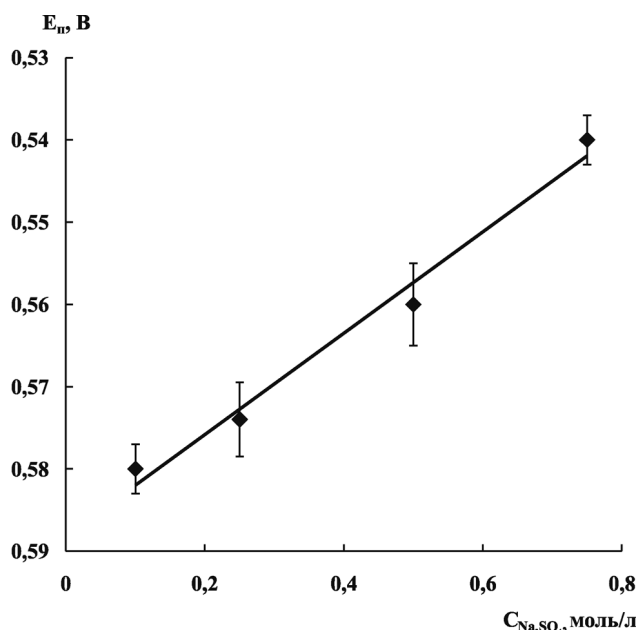
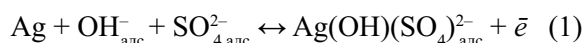


Рис. 2. Зависимость потенциала анодного пика  $A_1$  от концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе 0,1 М  $\text{NaOH} + x\text{M Na}_2\text{SO}_4$ .



Вхождение же в гидроксидные комплексы анионов неорганических кислот способствует их гидратации и растворению [2], поэтому сульфат-ионы увеличивают скорость анодного процесса на восходящей ветви пика  $A_1$ . Токи пассивации (высота пиков анодного тока) также возрастают. Неожиданным оказалось смещение потенциалов пассивации (потенциалов пиков) в сторону отрицательных значений, причем это смещение прямопропорционально концентрации сульфат-ионов (рис. 2).

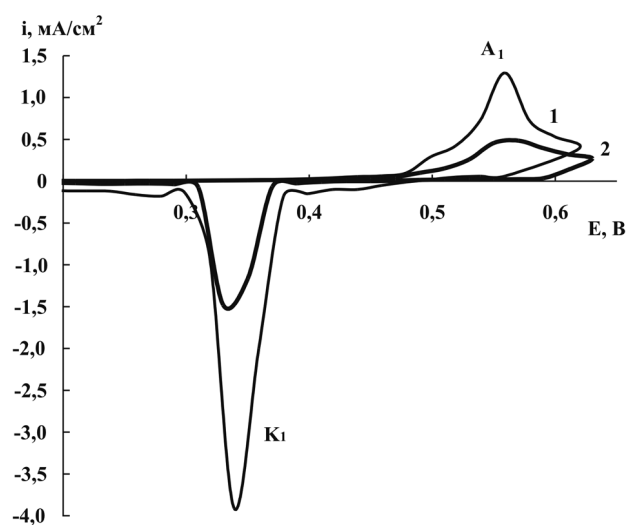
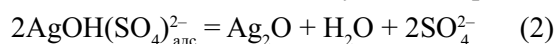


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (0,2 В/мин) статичного  $\text{Ag}$ -электрода в 0,1 М  $\text{NaOH} + 0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (1) и в 0,1М  $\text{NaOH}$  (2).

Образование оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$  при потенциалах пика  $A_1$  и последующего пассивного состояния в присутствии сульфат-ионов подтверждается тем, что при инверсии потенциала после пика  $A_1$  и пассивности на катодной ветви циклограммы возникает пик  $K_1$ , который наблюдается при потенциале пика  $K_1$  в чистой щелочи (рис. 3). Стадию образования  $\text{Ag}_2\text{O}$  в результате дегидратации смешанных комплексов можно записать следующим образом:



Другая часть адсорбционных комплексов гидратируется и растворяется в приэлектродном слое:



Образовавшиеся комплексы, видимо, более прочные, чем  $\text{AgOH}$ , поэтому они в значительной степени сохраняются в растворе и диффундируют из приэлектродного слоя в объем раствора. Конечно, нельзя исключить их диссоциацию и последующий гидролиз. Исследования с вращающимся дисковым электродом с кольцом (ВДЭК) подтверждают увеличение доли растворимых продуктов окисления серебра при введении в рабочий раствор сульфат-ионов. На рис. 4 показано изменение катодного тока на графитовом кольце электрода при анодной поляризации дискового электрода. Вычитая из значений катодного тока величину фонового тока и учитывая значения коэффициента улавливания для данной конструкции ВДЭК ( $N = 0,53$ ), получаем ток, который определяется потоком растворимых продуктов окисления серебра, образо-

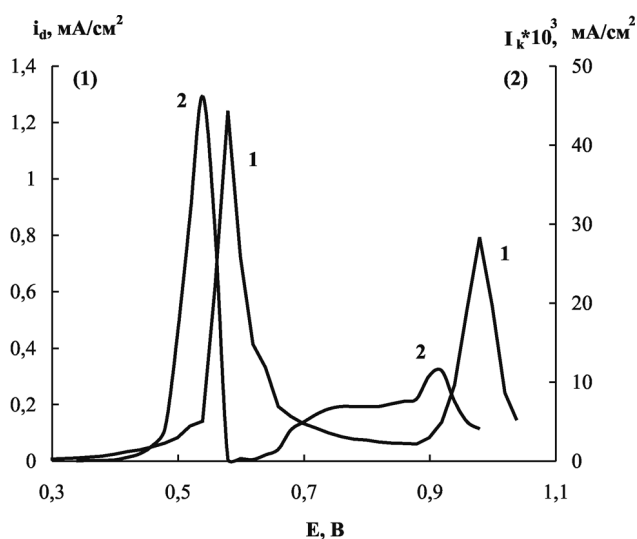
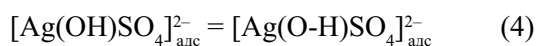


Рис. 4. Анодная потенциодинамическая кривая (0,1 В/мин) на  $\text{Ag}$ -диске (1) и соответствующие токи восстановления на графитовом кольцевом электроде (2) в 0,1 М  $\text{NaOH} + 0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ .

ванных при анодном окислении диска. Этот поток заметно больше в присутствии сульфат-ионов, чем в чисто-щелочном растворе. Процессы окисления на диске и восстановления на кольце одноэлектронные, поэтому электрический заряд, идущий на восстановление растворимых продуктов окисления, равен заряду, который требуется на образование растворимых продуктов в результате окисления Ag-диска. Процент тока, идущий на образование растворимых продуктов, был рассчитан как отношение тока на кольцевом электроде за вычетом фонового тока к анодному току на Ag-диске, деленное на коэффициент улавливания  $N$ . Оказалось, что растворимых продуктов окисления дискового электрода в интервале потенциалов от 0,38 до 0,6 В в присутствии сульфатов образуется примерно на 20% больше, чем в чисто-щелочном растворе. В области потенциалов от 0,6 до 0,8 В эта разность составляет 3%, а при потенциалах перед пиком  $A_2$  процент тока, затраченный на возникновение растворимых частиц возрастает до 7% для щелочно-сульфатных сред. Следует также отметить, что максимум растворимых продуктов наблюдается при потенциале восходящей ветви анодного пика  $A_1$ , в области пассивного состояния ток, идущий на восстановление растворимых продуктов на графите остается приблизительно постоянным. В области восходящей ветви второго анодного пика  $A_2$  снова возрастает, но уже не достигает тех значений, которые наблюдались при пике  $A_1$ .

Спад тока за анодными пиками  $A_1$  и  $A_2$  можно объяснить образованием слоя оксида на поверхности Ag-электрода или же его пассивацией [3, 4]. Если бы оксид, действительно, был столь сплошным и мог изолировать электрод от раствора, то его действие было одинаковым в чисто-щелочном и сульфатно-щелочном растворах и потенциалы пассивации были равны. Однако потенциалы пассивации в этих растворах существенно различаются, хотя возникающие при этом оксиды серебра в том и другом растворах идентичны. В чисто-щелочном растворе пассивация серебра происходит из-за того, что при определенных потенциалах (пассивации) наблюдается изменение электронной структуры адсорбционного комплекса  $\text{AgOH}_{\text{адс}}$  из-за смещения электронов от кислорода к металлу и, как результат этого, образуется труднорастворимый комплекс, который так же, как в [5] будем обозначать как  $\text{Ag}(\text{O-H})_{\text{адс}}$ . В сульфатно-щелочных растворах пассивацию серебра можно представить стадией:



Возникающие в сульфатно-щелочном растворе комплексы имеют в координационной сфере значительно больше атомов кислорода, чем в  $\text{Ag}(\text{O-H})_{\text{адс}}$  поэтому требуется менее положительный потенциал для достижения анодной пассивации и, как следствие, потенциалы максимума тока при пике  $A_1$  смещаются в сторону отрицательных значений. В [6] показано, что подобные анионы стабилизируют адсорбцию  $\text{OH}^-$  на серебре, что также должно вызывать более раннюю пассивацию. Природа пассивного состояния, видимо, при этом остается неизменной. Она по-прежнему имеет адсорбционный характер, так как потенциал серебряного электрода после снятия анодной поляризации, как и в чисто-щелочных растворах, практически мгновенно смещается до значений потенциалов серебра в активном состоянии. Присутствие сульфат-иона в незначительных концентрациях (<0,1 моль/л) не оказывает влияния на токи в пассивном состоянии, но на восходящей ветви пика  $A_2$  можно отметить их увеличение, что, видимо, связано, как в случае с растворением серебра при потенциалах восходящей ветви пика  $A_1$ , с образованием адсорбционных смешанных комплексов типа  $[\text{AgOH}(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^-$ , но где серебро имеет степень окисления +2 (рис. 1, кривая 2). Эти комплексы, как и  $[\text{AgOH}(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$ , легче гидратируются и растворяются, чем гидроксидные комплексы  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$  [7].

Начиная с определенной концентрации сульфат-ионов (больше 0,1 М) наблюдается активация анода, которая с увеличением концентрации сульфата смещается в область все более отрицательных потенциалов. Вторичная пассивация при этих концентрациях не наблюдается (рис. 1, кривые 3, 4).

Активация, или депассивация, Ag-электрода, которая наблюдается при введении в щелочной раствор сульфат-ионов, носит локальный характер. При концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  менее 0,5 М в катодный полупериод циклограммы имеют тот же вид, что в чистой щелочи. Наблюдаются два пика  $K_2$  и  $K_1$ , которые указывают на реакцию восстановления  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{Ag}_2\text{O}$  и соответственно  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{Ag}$ . Иначе обстоит дело в менее щелочных растворах, но с достаточно высокой концентрацией сульфат-ионов. Та же добавка 0,5М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приводит к полному изменению вида циклической вольтамперограммы (рис. 5). Прежде всего, отсутствует вторая пассивация. При изменении направления поляризации ток, хотя и уменьшается, но в широком интервале потенциалов остается анодным. И только достигнув потенциалов восстановления  $\text{Ag}_2\text{O}$ , он становится катодным. Появляется новый пик  $K_3$ . Можно пола-



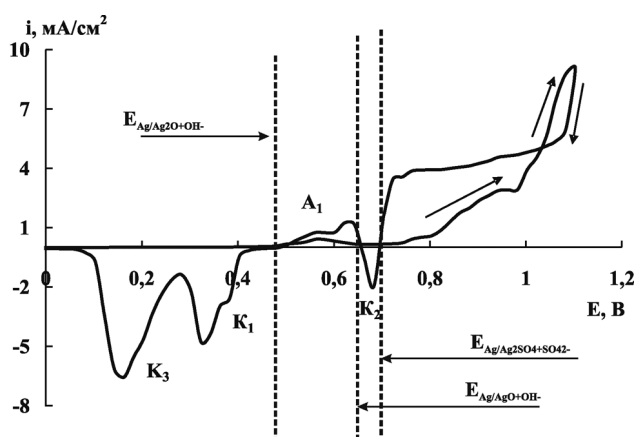
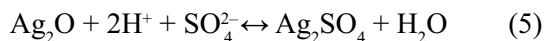


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) статического Ag-электрода в 0,05 М NaOH + 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

гать, что при нарушении пассивного состояния в определенной доле сохраняется реакция окисления серебра до оксидов, что приводит к подкислению раствора в порах оксидного слоя и в питтингах. Такое подкисление достаточно, чтобы оказалось возможным сосуществование оксида Ag<sub>2</sub>O и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Катодный пик K<sub>3</sub> обусловлен восстановлением Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Произведение растворимости Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по [9] равно 7,7 · 10<sup>-5</sup>, отсюда находим концентрации ионов серебра и затем рассчитываем равновесный потенциал электрода Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в данных условиях. Он оказался равным 0,68 В, то есть заметно больше, чем потенциал пика K<sub>3</sub>, что указывает на возможность восстановления Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциалах этого пика, но с достаточно высоким перенапряжением.

Условия термодинамического равновесия в системе Ag<sub>2</sub>O — Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> были определены расчетным путем. Константа равновесия реакции:



получена из ее изотермы для стандартных условий  $-\Delta G^\circ = RT \ln K_p$ , а  $\Delta G^\circ$  посчитаны по стандартным свободным энергиям участников реакции, взятых в [10]. Константа равновесия оказалась равной 1,0 · 10<sup>+18</sup>, то есть связь концентрации сульфат-ионов с pH раствора, при равновесии между Ag<sub>2</sub>O и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> определяется уравнением:

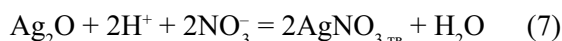
$$pH - 18 = \lg a_{SO_4^{2-}} \quad (6)$$

При концентрации сульфат-ионов, равной 0,1 М, оксид Ag<sub>2</sub>O будет находиться в равновесии с Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при pH 8,5, а при больших значениях pH устойчивым будет только оксид. Следовательно,

наличие Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на поверхности Ag-электрода после анодной поляризации указывает на подкисление раствора в питтингах.

Также как и в сульфатно-щелочных растворах локальная депассивация серебряного электрода наблюдается в щелочных средах, содержащих нитрат-ионы. Однако, активация металла происходит, не из пассивного состояния между пиками A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub>, а при потенциалах, несколько превышающих пик анодного окисления A<sub>2</sub>. При этих потенциалах, помимо оксида серебра AgO происходит выпадение осадка AgNO<sub>3</sub>, что подтверждается возникновением катодного пика K<sub>3</sub> на циклической вольтамперограмме. При этом равновесный потенциал Ag/AgNO<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, рассчитанный с учетом растворимости нитрата серебра, равен 0,84 В.

Константа равновесия реакции:



как показывает расчет по уравнению изотермы для стандартных условий равна 1,0 · 10<sup>12</sup>. Следовательно, при концентрации ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0,1 М равновесие между Ag<sub>2</sub>O и AgNO<sub>3</sub> будут наблюдаться при pH 5,78. При более высоком pH возможно только образование Ag<sub>2</sub>O. Важно отметить, что появление локальной активации, а вместе с тем и катодного пика K<sub>3</sub>, (рис. 6) осуществляется только при кон-

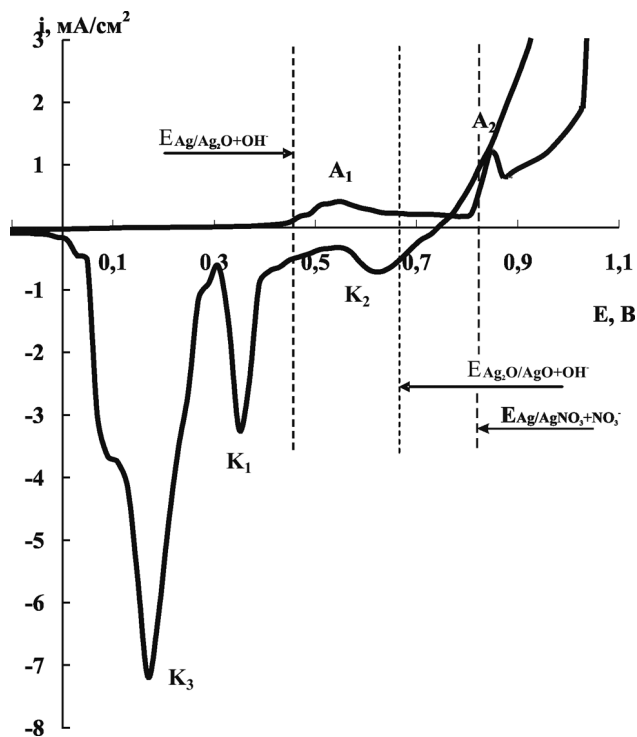


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) статического Ag-электрода в 0,1 М NaOH + 0,075 М KNO<sub>3</sub>.

центрации нитрат-ионов от 0,05 до 0,1 моль/л в 0,1 М растворе NaOH. В этом случае на поверхности серебряного электрода формируется достаточно рыхлый осадок темно-коричневого цвета, который, как и в сульфатно-щелочных растворах, хлопьями опадает на дно ячейки. Анодный ток стремительно увеличивается и продолжает расти при обратной развертке потенциала, пока не достигнет потенциалов восстановления оксида серебра. При концентрации  $\text{KNO}_3 \leq 0,05$  моль/л циклическая вольтамперограмма не отличается от аналогичной, полученной в чистом растворе щелочи. То есть, на ней можно так же наблюдать два анодных и два катодных пика, потенциалы и токи пассивации в области пика  $A_1$  с изменением концентрации нитрат-ионов остаются прежними.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в щелочной раствор сульфат-ионов приводит к весьма специфическим изменениям кинетике анодного процесса на серебре. Прежде всего, сульфат-ионы облегчают анодное окисление Ag-электрода в области потенциалов восходящей ветви пиков  $A_1$  и  $A_2$  при этом увеличивается доля растворимых продуктов окисления, а нерастворимым продуктом, как и в отсутствии сульфат-ионов, по-прежнему являются фазовые оксиды  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$ . Ускорение анодного процесса и, в связи с этим, возрастание тока пассивации может быть объяснено адсорбцией сульфат-ионов, их взаимодействием с адсорбционным комплексом типа  $\text{AgOH}_{\text{адс}}$  и образованием гидрофильных и более растворимых адсорбционных комплексов типа  $[\text{AgOH}(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$ . Из-за возникновения последних, содержащих в координационной сфере больше кислорода, наблюдается перемещение электронов от кислорода к металлу при более отрицательных потенциалах, чем в адсорбционном комплексе  $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ , что и обуславливает уменьшение потенциалов анодной пассивации.

В пассивной области анодное растворение Ag-электрода определяется скоростью растворения пленки оксидов, но введение в щелочной раствор сульфат-ионов при малых концентрациях облегчает анодное окисление Ag-электрода при потенциалах восходящих ветвей пиков  $A_1$  и  $A_2$ , при более высоких концентрациях приводит к локальной депассивации и затем к общей активации электрода с образованием труднорастворимых соединений. На первый взгляд может показаться, что облегчение анодного процесса и последующая депассивация при повышенных концентрациях

сульфат-ионов связана с образованием смешанных адсорбционных комплексов типа  $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$ , где серебро окисляется до степени +1. Однако это два разных процесса. В первом случае, скорее всего, образуются именно такие комплексы, которые гидрофильны и хорошо растворяются, что и обуславливает увеличение скорости растворения на восходящей ветви пика  $A_2$ .

Депассивация Ag-электрода при повышенных концентрациях сульфат-ионов (пик  $A_2$  отсутствует) связана с тем, что при этих положительных потенциалах наблюдается более сильная адсорбция сульфат-ионов и их взаимодействие приводит к полному вытеснению из координационной сферы гидроксид-ионов и образованию комплексов повышенной растворимости. При этом следует обратить внимание на то, что такое взаимодействие происходит не с комплексом  $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ , а со смешанными комплексами типа  $[\text{Ag}(\text{O-H})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$ , которые плохо растворимы и блокировкой обуславливают наступление пассивности в области пика  $A_1$ .

Интенсивное окисление серебра с образованием оксидов в области депассивации приводит к подкислению раствора в порах осадка и питтингах, что создает возможность одновременного существования оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$  и соли  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . При концентрации сульфата, равной 0,1 М, pH раствора, при котором равновесно сосуществуют эти фазы, должно было бы равняться 8,5. На катодной ветви циклограммы осадок  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  обуславливает появление пика  $K_3$ . В щелочно-нитратных растворах анодное поведение серебра аналогично его поведению в сульфатно-щелочных средах. Невысокие концентрации нитрата до 0,05 моль/л практически не влияют на анодное окисление серебра на восходящих ветвях пиков  $A_1$  и  $A_2$ , а при концентрации нитрата больше 0,075 моль/л наблюдается локальная депассивация. В отличие от сульфатно-щелочных растворов здесь депассивация имеет место не между пиками  $A_1$  и  $A_2$ , а за пиком  $A_2$ , то есть, активирующая способность нитрат-ионов заметно ниже, чем сульфат-ионов.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 06-03-32274-а.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 228—233.
2. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М. Химия. 1970. Т. 3. 413 с.
3. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—380.

4. *Dirkse T.P.* // *Electrochimica Acta*. 1980. V. 34. № 5. P. 647—654.

5. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов Л.: Химия. 1973. 263 с.

6. *Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K.* // *J. of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V.430. P. 47—56.

7. *Полинг А., Полинг П.* Химия. М.: Мир. 1978. 683 с.

8. *Розенфельд И.Л.* Коррозия и защита металлов. Металлургия. 1970. 448 с.

9. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические реактивы. М: Госхимиздат. 1955. 584 с.

10. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Мн: Современная школа. 2005. 608 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПИРТОВЫХ СРЕДАХ НЕСТАЦИОНАРНЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2007 А. А. Попова

Майкопский государственный технологический университет,  
Поступила в редакцию 12.10.07

С помощью методов циклической вольтамперометрии, импеданса и атомно-абсорбционной спектроскопии получены данные о начальной стадии формирования анодных пленок на вентильных металлах подгрупп титана, ванадия и хрома в нейтральных спиртовых средах. Установлено значительное влияние адсорбции и комплексообразования на исследуемый процесс, предложены механизмы образования пленок.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности предъявляет новые требования к электрохимической обработке поверхности электродов из вентильных металлов и обуславливает необходимость разработки технологий и научных основ получения пленок с заданными характеристиками. Важное значение в этом направлении приобретает выявление роли природы растворителя, варьирование которой позволяет формировать пленки не только необходимой толщины, но и контролировать физико-химические и электрохимические свойства поверхностных пленок при анодной поляризации.

Изучение механизмов анодного окисления переходных металлов, включающего хемосорбционные, электрохимические и диффузионные процессы, изменение стехиометрии поверхности электрода и формирование новой фазы, является основной научной проблемой при разработке теории анодных пленок. Применение нестационарных электрохимических методов, подкрепленных данными атомно-абсорбционных измерений, позволяет детализировать представления об анодном поведении переходных металлов в неводных средах.

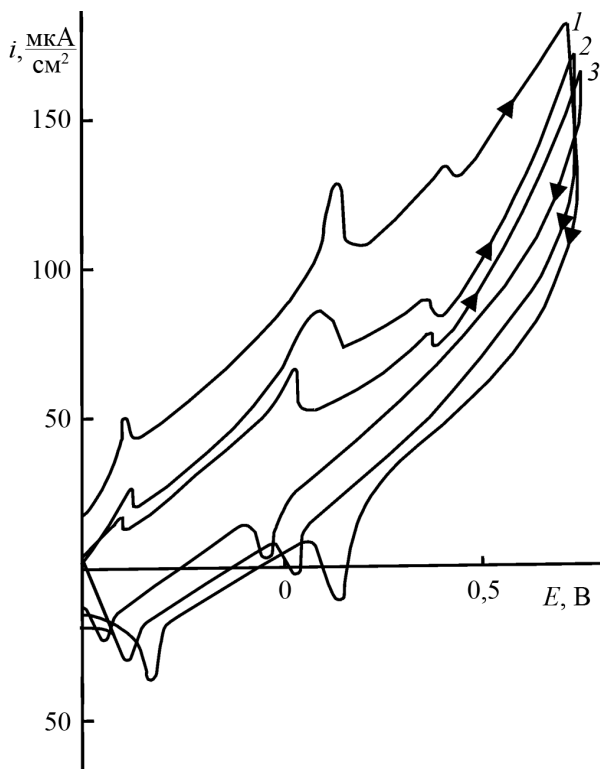
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали электроды из титана ВТ1-О, ванадия 99,99%, ниобия НБ-1, тантала Т4, циркония 99,99%, хрома Cr-Fe 69,99%, молибдена М4ВП, вольфрама ВА. Растворы готовили из предельных алифатических спиртов, пере-

гнанных над CaO, BaO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и абсолютированных, перхлората лития марки «х.ч.» и «о.с.ч.», высушенного при 120 °С. Содержание воды, определяемое хроматографически, не превышало 0,0001%. Измерения проводились в электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — хлоридсеребряный электрод. Импедансные измерения проводили в специальной ячейке с большим платинированным платиновым электродом. Для получения цикловольтамперограмм использовали потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и двухкоординатный самописец Н-307. Скорость развертки варьировалась в пределах 0,001—1,0 В/с. Атомно-абсорбционные измерения выполнены на приборе А Analyst 300 от Perkin-Elmer. Длина волны аналитической линии 357,9 нм, спектральная ширина щели 0,7 нм. При обработке результатов использовали компьютерную программу расчета концентрации по величине адсорбции.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цикловольтамперометрические кривые (ЦВА), полученные на исследуемых переходных металлах в спиртовых перхлоратных растворах, имеют три характерные области (рис. 1). Первая отвечает процессу начальной адсорбции компонентов раствора [1] на поверхности электрода и имеет высокую степень обратимости, так как катодный и анодный пики  $E_{нк}$  и  $E_{на}$  почти симметричны. Раз-



**Рис. 1.** Цикловольтамперометрические кривые для хрома в 0,1 М перхлоратном растворе метанола. Скорость развертки потенциала (В/с): 1 — 0,5; 2 — 0,2; 3 — 0,1.

ность между ними не превышает 30—50 мВ и уменьшается при снижении скорости развертки потенциала. Вторая область ( $E \rightarrow E_{sp}$ ) также содержит пики как на кривой прямого (анодного) хода, так и на кривой обратного (катодного) хода. Пики на анодной ветви ЦВА соответствуют окислению металла и формированию целостного тонкого поверхностного слоя, на катодной ветви — разрушению тонкого хемосорбированного поверхностного слоя [2]. Обратимость этой стадии велика, разность между пиками ( $\Delta E_n = E_{нк} - E_{на}$ ) составляет 53—58 мВ (табл. 1).

Величина  $\Delta E_n$  не чувствительна к изменению природы растворителя и металла для исследованных систем, что свидетельствует об идентичности механизма стадии окисления во всех изучаемых системах. Разность между пиками не только характеризует степень обратимости процесса [3], но и позволяет рассчитать число электронов, участвующих в стадии окисления по уравнению:

$$\Delta E_n = 2,22 \frac{RT}{nF}, \quad (1)$$

где  $n$  — число электронов (табл. 1).

Одноэлектронная стадия, являющаяся лимитирующей, может быть связана с окислением адсорбционного комплекса на поверхности электрода.

Таблица 1

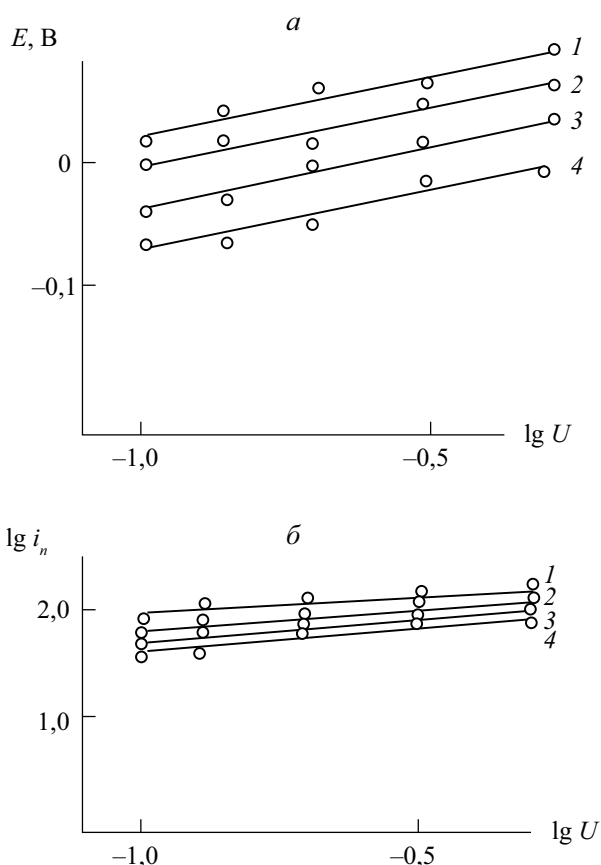
*Характеристики циклических вольтамперометрических кривых и кинетические параметры процессов формирования оксидных пленок на некоторых переходных металлах в 0,1 М перхлоратных растворах насыщенных спиртов ( $V = 0,5$  В/с)*

Me	R	n	$\Delta E_n, \text{В}$	$\beta'$	q, Кл	$K_s \cdot 10^{-6}$	$\epsilon_k$
Zr	Met	1,01	0,057	0,182	8,5	6,582	2,4
	Et	1,03	0,056	0,206	4,5	3,941	
	Pr	1,00	0,058	0,220	3,5	3,273	
	But	1,01	0,057	0,253	2,5	2,693	
Cr	Met	1,03	0,056	0,082	18,0	11,013	5,3
	Et	1,03	0,056	0,103	6,7	5,148	
	Pr	1,05	0,055	0,105	6,0	4,700	
	But	1,10	0,053	0,110	4,0	3,284	
Mo	Met	1,01	0,057	0,093	19,3	10,964	4,5
	Et	1,00	0,058	0,100	11,2	6,841	
	Pr	1,03	0,056	0,124	8,0	6,059	
	But	1,03	0,056	0,129	6,9	5,437	
W	Met	1,02	0,057	0,163	8,1	8,588	2,7
	Et	1,00	0,058	0,200	4,5	5,855	
	Pr	1,00	0,058	0,200	4,0	5,726	
	But	1,01	0,057	0,253	3,0	4,939	

Отсутствие зависимости  $\Delta E_n$  от скорости развертки потенциала приводит к выводу о незначительном количестве адсорбированного продукта на поверхности электрода ко времени, соответствующему  $E_{кр}$ , незначительном влиянии диффузии на процесс окисления при  $E < E_{кр}$  и малых толщинах пленки [4].

Последняя область, отвечающая потенциалам  $E > E_{кр}$ , характеризуется существенной необратимостью процесса, сглаживанием анодного пика и отсутствием пика на кривой обратного хода. Скорость развертки потенциала не отражается на величине и положении пика в данной области, что связано, по-видимому, с переходом к неэлектрохимическим взаимодействиям поверхности электрода с компонентами раствора.

Наличие нескольких пиков на ЦВА может свидетельствовать как о сложности и многостадийности процесса формирования пленки, так и о многофазности строящегося поверхностного слоя.



**Рис. 2.** Зависимость от логарифма скорости развертки потенциала: *a* — потенциала, В; *б* — логарифма максимального тока  $i_n$  для молибдена в 0,1 М перхлоратных растворах спиртов: 1 — метанола; 2 — этанола; 3 — пропанола, 4 — бутанола.

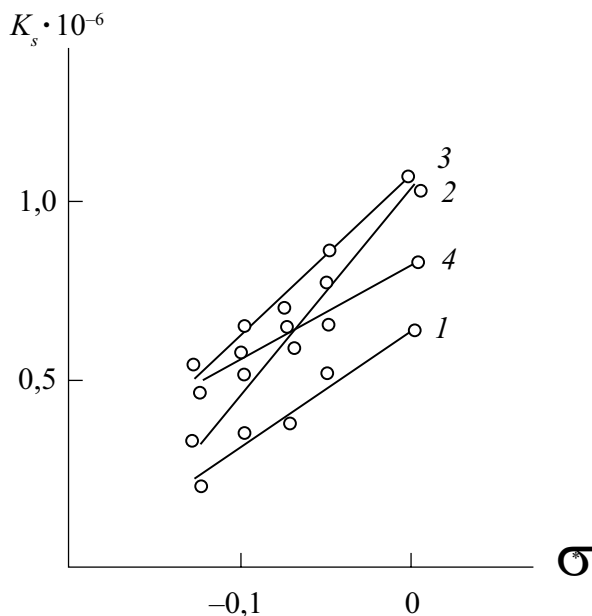
Скорость развертки потенциала влияет на положение пиков в обратимых областях ЦВА, на величину пиков и площади под пиком, соответствующей количеству электричества, затраченного на окисление во время прямого хода и на восстановление во время обратного хода кривой. Максимального значения  $E_{na}$  достигает при скорости развертки 0,5 В/с. Увеличение скорости развертки приводит к смещению пиков в область более положительных потенциалов для всех изученных металлов.

Площадь под пиком, характеризующая количество электричества, затраченное на процесс ( $q$ ), увеличивается с ростом скорости развертки потенциала. Переход от метанола к бутанолу приводит к снижению  $q$  для всех изученных металлов (табл. 1), подтверждая участие молекул растворителя в формировании поверхностного слоя. При этом, чем больше длина углеводородного радикала R в молекуле спирта, тем быстрее формируется барьерный слой у поверхности электрода и тем меньшее количество электричества затрачивается на его формирование и отрицательнее потенциал пика, отвечающего формированию поверхностного слоя.

Зависимости  $E_{na} - \lg V$  и  $\lg i_n - \lg V$  линейны (рис. 2 *a, б*). Это позволило рассчитать коэффициенты переноса  $\beta'$  для анодного процесса [5]. С переходом от метанола к бутанолу  $\beta'$  увеличиваются для всех изученных металлов (табл. 1). Это подтверждает участие ионов металла в формировании координационных структур с участием диполей растворителя, обеспечивающих пассивационные процессы на поверхности электродов.

Зависимость максимальной плотности тока  $i_n$  от скорости развертки потенциала линейна для всех изученных систем, но не выходит из начала координат, что подтверждает предположение о стадийности процесса или наличии в механизме неэлектрохимической стадии [5].

Результаты цикловольтамперометрических измерений позволили рассчитать константу скорости электродного процесса  $K_s$ . Порядок полученных величин ( $10^{-6}$ ) соответствует литературным данным [5] и свидетельствует о возможности электронного переноса по механизму тунелирования [6] при создании стабильных мостиковых ассоциатов с разделенными органическими фрагментами донорными и акцепторными центрами взаимодействия [1]. На это же указывает зависимость константы скорости  $K_s$  от природы спирта для всех исследованных металлов (табл. 1). Линейность зависимос-



**Рис. 3.** Зависимость константы скорости от индукционной константы заместителя в молекуле спирта для: 1 — Zr, 2 — Cr, 3 — Mo, 4 — W в 0,1 М перхлоратных растворах.

тей  $K_s$ ,  $\sigma^*$  (рис. 3) и влияние природы металла на наклон данной зависимости  $\sigma_k$  (табл. 1) подтверждают наличие электронной составляющей в переносе электричества и формировании пленки.

Замедление роста пленки, описываемое параметром  $\sigma_k$ , с изменением природы металла происходит в систематическом переходе по подгруппе периодической системы, при котором с точки зрения зонной теории увеличивается ширина запрещенной зоны и уменьшается вероятность туннелирования электронов. С этим, по-видимому, связано уменьшение  $\sigma_k$  в ряду Cr-Mo-W, V-Nb-Ta, Ti-Zr.

Количество циклов незначительно отражается на форме кривых. Начиная с десятого цикла, форма цикловольтамперограммы становится постоянной, пики не выражены вследствие образования устойчивых соединений, предположительно, оксидов изученных металлов в высшей степени окисления. Это подтверждают результаты исследований, проведенных методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Расчеты по данным ААС показали, что пассивирующий слой на хромовом электроде в 0,1 М перхлоратном растворе этанола при потенциале  $E = +0,45$  В (пассивная область) содержит хром с валентностью 4,5. Дробность валентности, очевидно, связана с дефектностью структуры пленки. При

смещении потенциала в положительную сторону до  $E = +0,8$  В (область транспассивности) методом ААС обнаруживается шестивалентный хром, и вероятно образование на поверхности металла высшего оксида. Для хрома в 0,1 М перхлоратных растворах остальных насыщенных спиртов изученной серии получены аналогичные результаты.

Измерения емкости электродов из Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W в перхлоратных растворах насыщенных спиртов показали, что с потенциалом емкость электродов меняется немонотонно. Зависимости  $C$ ,  $E$  имеют минимумы в области критического потенциала  $E_{кр}$ . Данный экстремум смещается в сторону отрицательных значений потенциала с ростом абсолютной величины  $\sigma^*$  по ряду спиртов метанол  $\rightarrow$  бутанол для всех изученных металлов. Минимум емкости соответствует максимальной адсорбции спирта. Устойчивое пассивное состояние, характерное для  $E > E_{кр}$ , связано, в таком случае, с достаточно сильными сорбционными взаимодействиями в системах, приводящими к созданию пассивного слоя на поверхности электрода. Наиболее низкие значения емкости и наиболее широкая область минимума кривой  $C$ ,  $E$  характерны для тантала, что позволяет характеризовать состав пленок на Ta в спиртовых растворах как близкий к стехиометрическому, обеспечивающий устойчивое пассивное состояние в наиболее широком интервале потенциалов [8—13].

Результаты емкостных измерений позволили оценить концентрацию дефектов в истощенном поверхностном слое. Для этого на линейном участке  $C^{-2}$ ,  $E$ -зависимостей были определены значения  $\frac{dC^{-2}}{dE}$  для всех исследуемых систем. Рассчитанная по формуле:

$$N_D = 2 \left[ e \epsilon \epsilon_0 \left( \frac{d(C^{-2})}{dE} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

концентрация дефектов имеет порядок величины  $10^{19} \div 10^{20}$  (табл. 2), что согласуется с литературными данными [14—17]. Результаты емкостных, цикловольтамперометрических и атомно-абсорбционных измерений свидетельствуют о снижении концентрации донорных дефектов в пленке от границы с металлом к границе с электролитом. По-видимому, донорные дефекты формируются с участием обнаруженных ионов низшей валентности, мигрирующих к границе с раствором, что подтверждается влиянием природы металла на величину  $N_D$  (табл. 2).

Таблица 2

Концентрации дефектов кристаллических решеток  $N_D$  для ряда переходных металлов в 0,1 М перхлоратных растворах спиртов

Me	R	$N_D \cdot 10^{20}$	Me	R	$N_D \cdot 10^{20}$
Zr	Met	1,232	Mo	Met	4,5899
	Et	0,7710		Et	4,0196
	Pr	0,0850		Pr	3,8876
	But	0,0670		But	1,0113
Cr	Met	14,3752	W	Met	4,2280
	Et	9,0399		Et	3,8571
	Pr	8,5299		Pr	1,7582
	But	8,5361		But	1,5153

Приведенный в работе [8] профиль концентраций дефектов по толщине анодной пленки определяет толщину пленки при концентрации  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  на уровне монослоя,  $N_D = 10^{-16} \text{ см}^{-3}$  соответствует расстоянию 300 нм от границы с метанолом. В связи с этим выявленное в нашей работе уменьшение  $N_D$  с переходом от метанола к бутанолу может характеризовать увеличение углеводородного радикала в молекуле спирта для всех изученных металлов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

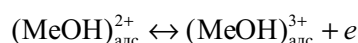
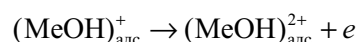
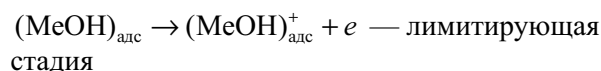
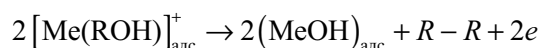
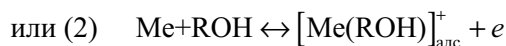
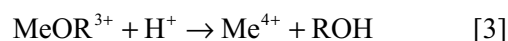
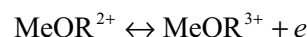
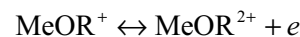
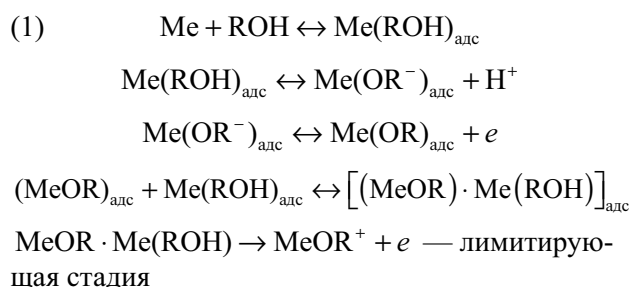
Описанные экспериментальные факты позволяют обсуждать механизм образования пленок на переходных металлах при анодной поляризации в спиртовых и аналогичных им средах. Начальной стадией, по-видимому, является адсорбция растворителя на поверхности металла, вызывающая на ЦВА первый обратимый пик.

Активными центрами поверхности могут служить дефекты кристаллической решетки металла. Далее формируется поверхностный комплекс с ионами металла промежуточной валентности, способных к выходу в раствор в результате десорбции. Процесс является обратимым, одноэлектронным и замедленным (константы скорости очень низкие).

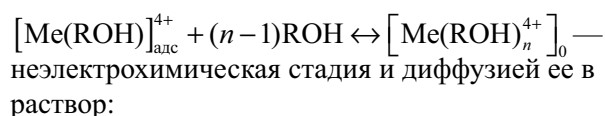
В результате усиления адсорбционных взаимодействий растет тонкий слой оксида промежуточ-

ной валентности, определяющий второй обратимый пик на ЦВА. Развитие дефектности слоя и наращивание анодной поляризации приводит к достраиванию на поверхности слоя оксида, содержащего металл в высшей степени окисления, и выходу металла из состояния пассивности в результате нарушения целостности пассивирующего слоя (металл в высшей степени окисления обнаруживается в растворе).

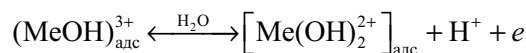
На основании этих опытных данных можно предположить, что анодное окисление изучаемых металлов в спиртовых средах происходит по одному из механизмов:



с последующей десорбцией частицы:



На поверхности:



Полученные данные свидетельствуют об адсорбционной природе формирующегося поверхностного слоя и стадийности процесса образования пленок на изученных металлах при анодной поляризации.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
2. *Камкин А.Н., Давыдов А.Д., Цзу-Гу Дин, Маричев В.А.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 5. С. 587—596.
3. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
4. *Курдакова В.В., Кондратьев В.В., Левин О.В., Малеев В.В.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 11. С. 1319—1326.
5. *Дубова Н.М., Каплин А.А., Стромберг А.Г.* // Электрохимия. 1983. т. 19. № 12. С. 1688—1692.
6. *Кулак А.И.* Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск: Изд. Университетское, 1986. 191 с.
7. *Лилин С.А., Григорьев В.П., Оше Е.К., Нечаева О.Н., Попова А.А.* // Электрохимия. 1996. т. 32. № 12. С. 1461—1465.
8. *Модестов А.Д., Давыдов А.Д.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1284—1292.
9. *Gomes W.P., Gardon F.* // Progress Surf. Sci. 1982. V. 12. P. 155—215.
10. *Memming R.* // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 11. P. 1—84.
11. *Берман Л.С.* Емкостные методы исследования полупроводников. Л.: Наука, 1968. 179 с.
12. *Мямлин В.А., Плесков Ю.В.* Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965. 338 с.
13. *Gerischer H.* // Z. Phys. Chem. N.F. 1961. Bd. 27. S. 48—79.
14. *Delnick F.M., Hackerman N.* // Passivity metals Proc. 4<sup>th</sup> Int. Symp. Passivity. Warrenton, 1977. Princeton. N.J. 1978. P. 116—133.
15. *Delnick F.M., Hackerman N.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 126. № 5. P. 732—741.
16. *Stimming V., Schultze J.W.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1976. Bd. 80. № 12. S. 1297—1302.
17. *Григорьев В.П., Нечаева О.Н., Попова А.А.* // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 11. С. 1644
18. *Bacarella A.L., Sutton A.L.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 11—18.
19. *Киш Л.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1191—1196.
20. *Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Корнеева Т.В.* // Тез. докл. VI Всес. конф. по электрохимии. Москва, 1982. Т. 3. С. 155.

## МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНОДНЫХ МДО-ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ

© 2007 И. А. Попова, Ю. В. Стрыгин, А. Е. Гриднев, В. В. Чернышев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 12.10.07

В работе представлена мультифрактальная параметризация (МФ-параметризация) структуры поверхности пористого оксида алюминия, полученного методом микродугового оксидирования (МДО). МДО проводился в слабощелочном водном электролите, содержащем гидроксид натрия и жидкое стекло  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при постоянной плотности тока  $j = 5, 10, 15 \text{ мАсм}^{-2}$ . Были вычислены мультифрактальные параметры: обобщенная энтропия и эффективные количественные характеристики однородности и упорядоченности структуры. Оптимальные режимы МДО при формировании алюминиевых покрытий определялись при помощи МФ-параметризации.

Метод микродугового оксидирования (МДО) основан на анодной или на анодно-катодной обработке металлов в различных электролитах в режиме электрических разрядов при достаточно высоких потенциалах. МДО позволяет сформировать оксидные слои, обладающие высокой коррозионной стойкостью, износоустойчивостью и электрической прочностью.

Как известно [1], микродуговое оксидирование приводит к появлению некоторой иерархической последовательности механизмов диссипации энергии, так что поведение системы «анод-покрытие-катод» можно описывать с позиций фрактального (мультифрактального) формализма [2].

В нашей работе на основе анализа изменения мультифрактальных параметров (МФ-параметров) в зависимости от характеристик технологического

процесса исследованы процессы самоорганизации МДО-покрытий на алюминии марки А-999.

Микродуговое оксидирование образцов проводили в слабощелочном водном электролите, содержащем гидроксид натрия и жидкое стекло  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с различной концентрацией. Источник питания позволял поддерживать постоянную плотность тока  $j$ . Оксидирование проводили при значениях  $j = 5, 10$  и  $15 \text{ мА/см}^2$ .

Рельеф поверхности МДО-покрытий исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 и фиксировался с помощью цифрового фотоаппарата. Фрагменты поверхности структуры образцов в компьютерной аппроксимации изображены на рис. 1.

Обработка полученных аппроксимированных изображений поверхности структуры осуществля-

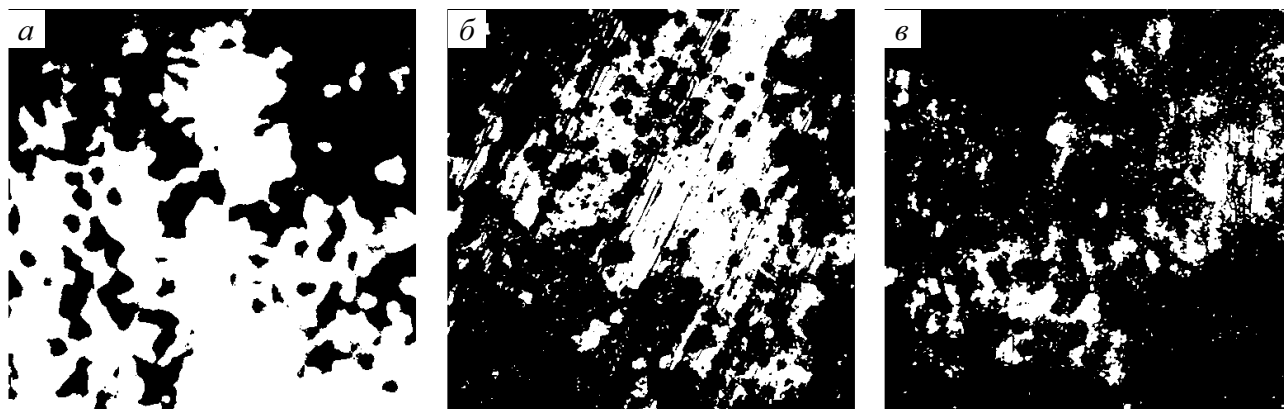


Рис. 1. Аппроксимированные изображения поверхности МДО-покрытий на алюминии при различных плотностях тока: а)  $j = 5 \text{ мА/см}^2$ , б)  $j = 10 \text{ мА/см}^2$ , в)  $j = 15 \text{ мА/см}^2$ . Концентрация жидкого стекла в электролите 33,3 %.

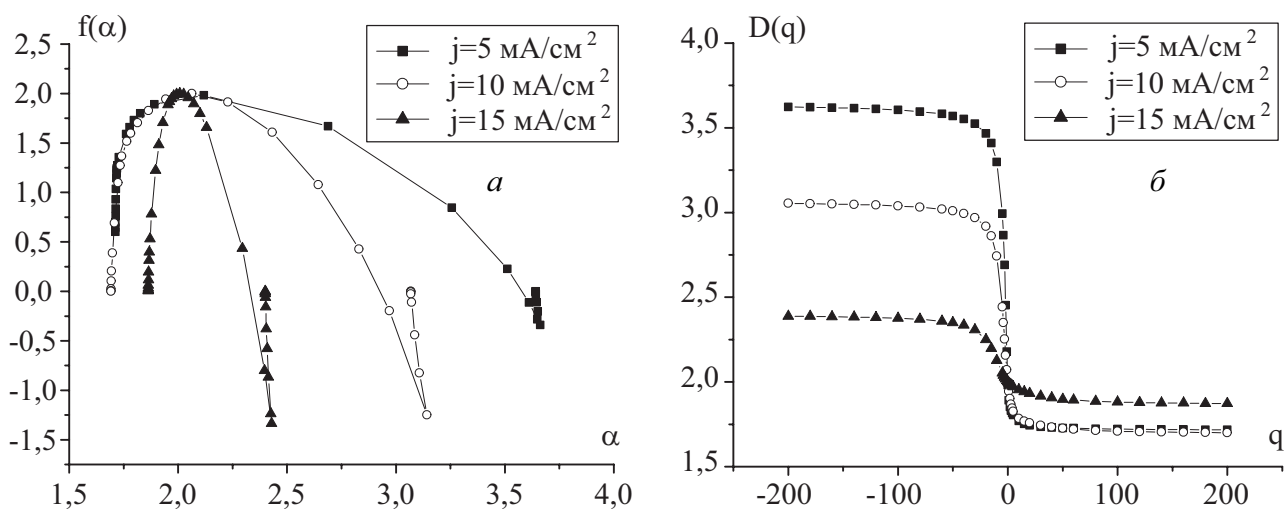


Рис. 2. Канонические спектры сингулярностей  $f(\alpha)$  (а) и спектры энтропии Реньи (б).

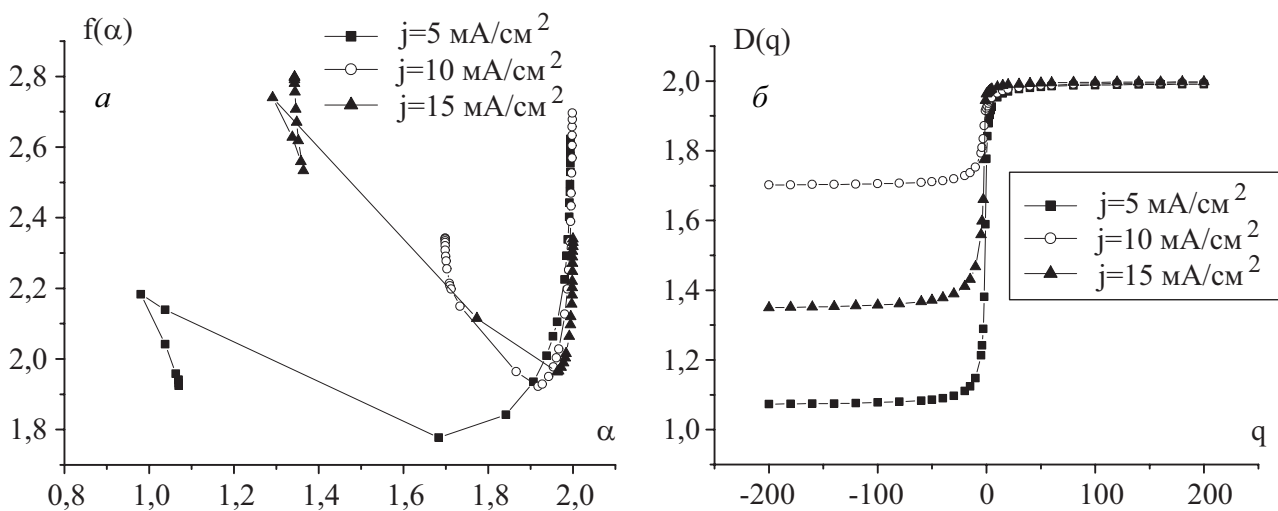


Рис. 3. Псевдоспектры сингулярностей  $f(\alpha)$  (а) и спектры энтропии Реньи (б).

лась с помощью программы MFRDrom [3] на основе определенных способов генерации меры. Результатом обработки является получение канонических спектров сингулярностей  $f(\alpha)$  и спектров обобщенных энтропий — размерностей Реньи  $D_q$  (по большим масштабам, см. рис. 2). Также рассчитаны соответствующие им «инвертированные» псевдоспектры (по малым масштабам, см. рис. 3). По полученным спектрам определен ряд МФ-параметров, в том числе  $\Delta_{200} = D_1 - D_{200}$  — эффективный параметр упорядоченности структуры, определенный при переменной  $q_{max} = 200$ ,  $K = D_{-200} - D_{200}$  — эффективный параметр беспорядка структуры и  $f_{200}$  — эффективный параметр степени однородности структуры.

Характеристики  $D_q$  несут некоторую количественную информацию о термодинамических условиях формирования изучаемых структур. В частности, в данном случае можно сказать, что большие значения  $D_q$  (при  $q \gg 1$ ) соответствуют большим значениям энтропии.

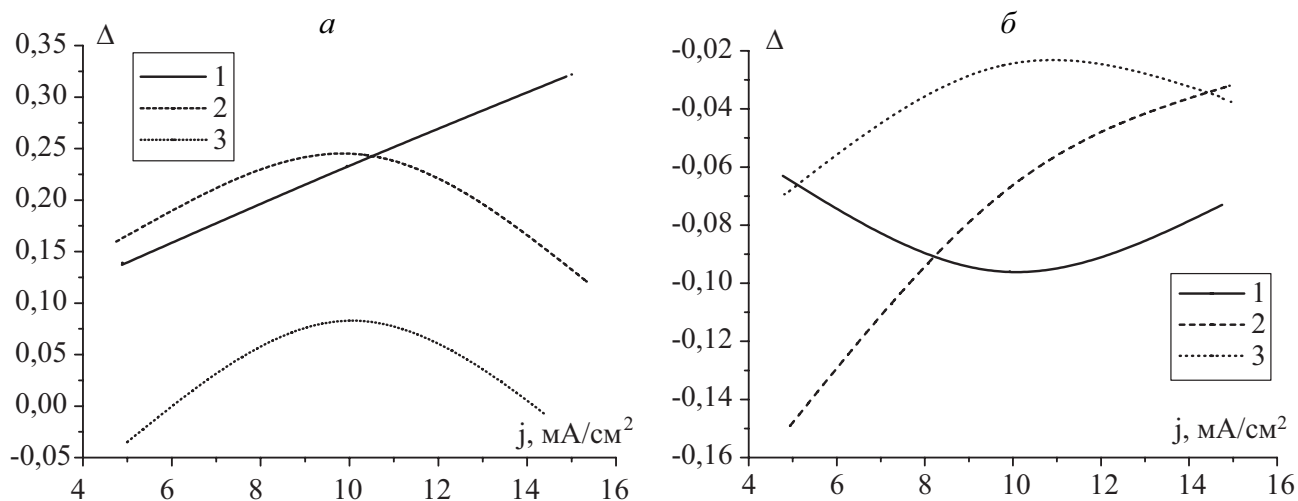
С помощью  $D_q$  можно, с одной стороны, эффективно опознавать внешне неразличимые или слабо различимые структуры, полученные в одних и тех же условиях, а с другой стороны, устанавливать взаимосвязь с условиями формирования структур.

Показатель  $\Delta_q$  отражает степень упорядоченности и нарушения фрактальной симметрии для общей конфигурации исследуемой структуры в целом. Увеличение (по модулю)  $\Delta_q$  для исследуемой

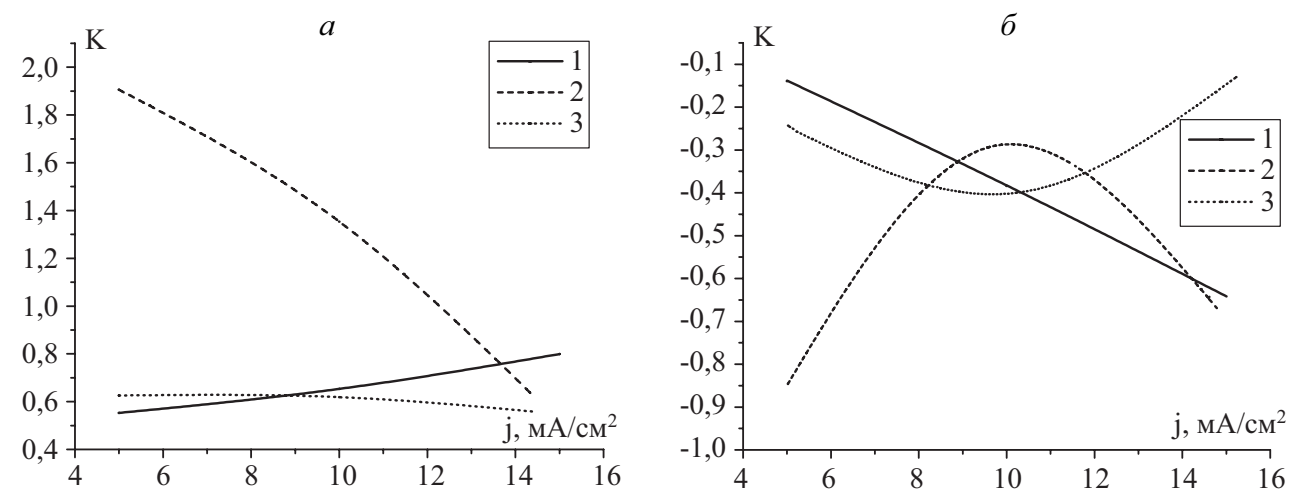
серии структур показывает, что в структуре становится больше периодической составляющей, и в ней возрастает степень нарушения симметрии. Величины  $\Delta_q$ , полученные из канонических и псевдоспектров, описывают несколько разную упорядоченность. Показатель  $\Delta_q$ , полученный из канонических (canon) спектров, представляет степень упорядоченности и нарушения симметрии для макроконфигурации исследуемой структуры. Для псевдомультифрактального (*pseudo* — от греч. «прилегающий») варианта расчёта показатель  $\Delta_q$  отражает степень нарушения локальной симметрии изучаемой структуры по отношению к мультифрактальному преобразованию.

Обратимся к рис. 4, иллюстрирующему поведение МФ-параметра  $\Delta_q$  в зависимости от плотности тока и концентрации раствора жидкого стекла в электролите для двух вариантов расчета: канонического — на уровне общей конфигурации структуры формирующейся пленки — (см. рис. 4 а) и псевдоварианта — на локальном уровне — (см. рис. 4 б).

На рис. 5 представлено поведение эффективного МФ-параметра беспорядка структуры в зависимости от плотности тока и концентрации раствора жидкого стекла в электролите для двух вариантов расчета: канонического — на уровне общей конфигурации структуры формирующейся пленки



**Рис. 4.** Поведение МФ-параметра упорядоченности структуры в зависимости от плотности тока и концентрации электролита: а — канонический вариант расчета, б — псевдовариант расчета. Цифрами обозначены концентрации жидкого стекла в электролите: 1 — 50%, 2 — 33,3%, 3 — 25%.



**Рис. 5.** Поведение МФ-параметра меры беспорядка структуры в зависимости от плотности тока и концентрации электролита: а — канонический вариант расчета, б — псевдовариант расчета.

— (см. рис. 5 *a*) и псевдоварианта — на локальном уровне — (см. рис. 5 *б*).

На рис. 6 изображено поведение эффективного МФ-параметра однородности структуры  $f_{200}$  в зависимости от плотности тока и концентрации жидкого стекла в электролите для двух вариантов расчета: канонического — на уровне общей конфигурации структуры формирующейся пленки — (см. рис. 6 *a*) и псевдоварианта — на локальном уровне — (см. рис. 6 *б*).

Анализ кривых, изображенных на рис. 4, 5 и 6 показывает наличие точки перегиба в поведении МФ-параметров, что свидетельствует об имеющем место неравновесном фазовом переходе и следующей за ним области самоорганизации структуры. Этот факт очевидно связан со сменой механизма процессов образования пористого МДО-покрытия. В точке фазового перехода (точка бифуркации) поведение системы металл-оксид-электролит-катод отличается повышенной нестабильностью, что отражается и на поведении соответствующих эффективных МФ-параметров. Известно также [4], что наличие многообразных кристаллических модификаций оксидов, гидроксидов и оксогидрокси-

дов алюминия затрудняет понимание механизма формирования МДО-покрытий на алюминии. Дальнейший анализ поведения МФ-параметров, особенно рассчитанных по псевдоварианту, может облегчить эту задачу.

Таким образом, анализ поведения изученной нелинейной системы с использованием мультифрактальной параметризации позволяет по-новому взглянуть на процесс формирования МДО-покрытий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальшиев В.Н., Колмаков А.Г., Баранов Е.Е. Оптимизация технологии микродугового оксидирования на основе системного подхода. // Перспективные материалы. 2003. № 2. С.5.
2. Kolmakov A.G., Vstovsky G.V. Multifractal Analysis of Metallic Surface Structure Changes during Mechanical Treatment // Materials Science and Technology. 1999. V.15. № 6, P. 705—710.
3. Vstovsky G.V. Transform Information: A Symmetry Breaking Measure // Foundations of Physics. 1997. V.27. № 10. P. 1413—1444.
4. Денисов А.И. Структурно-морфологические особенности пористых оксидов алюминия различной функциональности. Реферат диссертации на соиск. ученой степени кандидата ф.-м. наук. // Петрозаводск. 2004.

## О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2007 Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, А. Н. Кульпин

Тверской государственный университет

Поступила в редакцию 11.07.07

Показано, что метод поверхностных фаз Гиббса может быть распространен на малые объекты нанометрового диапазона размеров, если поверхностное натяжение и удельная свободная поверхностная энергия рассматриваются как эффективные величины, зависящие от радиуса частицы. Удельная свободная поверхностная энергия нанокристаллов инертных газов, алюминия и галогенидов щелочных металлов рассчитывалась на основе термодинамической теории возмущений. Показано, что для нанокристаллов ее размерная зависимость достаточно хорошо описывается формулой Толмена, а для нанометрового диапазона размеров — линейной формулой Русанова. Результаты, полученные для идеальных нанокристаллов, демонстрируют рост удельной свободной поверхностной энергии с уменьшением размера частицы вплоть до размера кристалла, отвечающего одному периоду невозмущенной решетки. Эффективная удельная свободная поверхностная энергия кластеров меньшего размера уменьшается с уменьшением числа содержащихся в них атомов. Усредненная по расположению нанокристалла приведенная размерная зависимость соответствует полученным ранее приведенным зависимостям для нанокапель.

### ВВЕДЕНИЕ

Одно из центральных мест в физической химии межфазных явлений занимает проблема распространения термодинамики поверхностей на малые объекты. Подход, намеченный еще Дж. В. Гиббсом [1] и развитый затем Р. Толменом [2] и его последователями [3], сводит эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения. Основываясь на развитой Гиббсом термодинамике криволинейных границ раздела, Р. Толмен [2] вывел свое известное уравнение:

$$\gamma/\gamma_\infty = (1 + 2\delta/R_s)^{-1} \quad (1)$$

для поверхностного натяжения  $\gamma$ . Здесь  $\gamma_\infty$  — значение поверхностного натяжения для плоской поверхности,  $R_s$  — радиус поверхности натяжения (в дальнейшем индекс  $s$  опускается),  $\delta > 0$  — расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы раздела. Таким образом, порядок величины параметра  $\delta$ , называемого толменовской длиной, должен соответствовать эффективному молекулярному диаметру  $a$ . Следует отметить, что применимость формулы Толмена к малым каплям, радиус которых сравним с эффективным молекулярным размером, не является обоснованным теоретически, а при  $R \gg \delta$  формула Толмена может быть переписана в виде:

$$\gamma/\gamma_\infty = 1 - 2\delta/R. \quad (2)$$

Таким образом, подход Р. Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения  $\gamma_\infty$ . Случай, когда  $R$  и  $\delta$  имеют один порядок величины, Р. Толменом не анализировался.

Для малых  $R$  А.И. Русанов [4] получил асимптотическую линейную зависимость:

$$\gamma = KR, \quad (3)$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности. Формула (3) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы. В работе [5] было показано, что формула вида (3) должна выполняться как для поверхности натяжения, так и для эквимолекулярной разделяющей поверхности (с несколько различающимися значениями коэффициента пропорциональности  $K$ ). Однако, границы применимости линейной формулы (3) и значения параметра  $K$  для конкретных систем остаются до сих пор практически не исследованными.

В работах [6—10] размерная зависимость эффективной удельной свободной энергии  $\sigma(R)$  исследовалась на основе термодинамической теории возмущений для малых капель, различных по при-

роде жидкостей: простого леннард-джонсоновского флюида [6, 7], металлических расплавов [8, 9], гомологического ряда нормальных алканов и воды [10].

Проблема нахождения размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц тесно связана с проблемой их термодинамической стабильности, в том числе механической стабильности наночастиц, т.е. их устойчивости по отношению к колебаниям объема относительно стационарного значения, отвечающего термодинамическому равновесию со средой. Проблема стабильности наночастиц представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, приобретая в последние годы технологический характер. Это, в частности, связано с возможностью производства и применения машин нанометрового диапазона размеров, наноэлектронных схем и других миниатюрных устройств. Как было показано нами в работе [11], выбор между стабильностью и нестабильностью определяется «игрой» между объемной упругой энергией наночастиц и ее избыточной («поверхностной») энергией. В этой же работе получены условия механической стабильности наночастиц различной природы (органические жидкости, вода, металлические наночастицы, кластеры инертных газов) на основе анализа второй вариации свободной энергии системы «малый объект — парогазовая среда».

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МАЛЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В данной работе метод термодинамической теории возмущений был впервые применен к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов, включая нанокристаллы. Расчеты проводились для гранцентрированных кубических кристаллов (ГЦК — кристаллов), к которым относятся, в частности, инертные газы и алюминий, а также для галогенидов щелочных металлов типа NaCl, кристаллическая структура которых отвечает простой кубической решетке. При расчетах избыточной свободной энергии  $\Psi$  для инертных газов использовался потенциал Леннард-Джонса, в то время как при исследовании избыточной свободной энергии нанокристаллов алюминия использовался осциллирующий потенциал Шиффа  $\Phi_s$  [12]. В случае

ионных систем, простейшим примером которых можно считать галогениды щелочных металлов типа NaCl, в парный потенциал взаимодействия наряду с кулоновским потенциалом входила поправка, описывающая отталкивание при перекрытии электронных оболочек различных по знаку ионов.

Расчеты, отвечающие ансамблю, представленному одинаковыми идеальными нанокристаллами у которых граничные поверхности совпадают с соответствующими кристаллографическими гранями, нетрудно провести аналитически. Следует однако отметить, что при переходе от малых капель к малым кристаллам возникает ряд дополнительных трудностей. Так, для макроскопического случая избыточная свободная энергия всего кристалла может быть найдена суммированием вкладов, отвечающих граням ( $\sum \sigma_i A_i$ ), ребрам ( $\sum \kappa_i L_i$ ) и вершинам ( $\sum \xi_i$ ):

$$\Psi = \sum \sigma_i A_i + \sum \kappa_i L_i + \sum \xi_i, \quad (4)$$

где  $A_i$  — площадь  $i$ -той грани,  $\kappa_i$  — удельная свободная энергия ребра  $i$ ,  $L_i$  — его длина. При переходе к нанокристаллам обычная интерпретация избыточной энергии граней, ребер и вершин теряет смысл. В принципе, необходимо учитывать их размерную зависимость, но при этом нет полной уверенности, что такой подход позволит адекватно находить суммарный избыток свободной энергии  $\Psi$ . В связи с этим, представляется целесообразным ввести в рассмотрение среднюю удельную свободную поверхностную энергию (среднее поверхностное натяжение) малого кристалла, определив ее соотношением:

$$\bar{\sigma} = \frac{\Psi}{A}, \quad (5)$$

где  $A$  — площадь поверхности кристалла. Для не слишком малых кристаллов, когда разделение суммарной избыточной свободной энергии  $\Psi$  на поверхностный, линейный и точечный вклады является физически адекватным, среднее поверхностное натяжение будет определяться формулой Русанова [4]:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum \sigma_i A_i + \sum \kappa_i L_i + \sum \xi_i}{A}. \quad (6)$$

В низкотемпературном пределе ( $T \rightarrow 0$  К) для среднего поверхностного натяжения идеального ГЦК кристалла, поверхности которого соответствуют кристаллографическим граням, термодина-

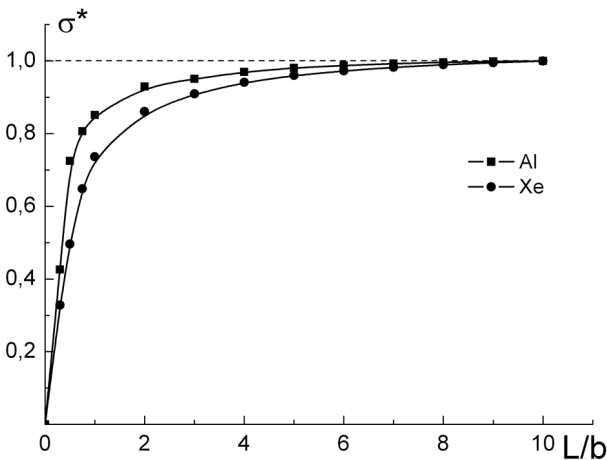
мическая теория возмущений позволяет получить следующее аналитическое выражение:

$$\begin{aligned} \Psi = & \frac{1}{2} \Phi(\bar{r}_1) \left\{ 6\Delta Z_1^{(f)} \left( \left( \frac{L}{a} \right)^2 + \left( \frac{L}{a} - 1 \right)^2 \right) + \right. \\ & \left. + 12\Delta Z_1^{(e)} \left( \frac{L}{a} - 1 \right) + 8\Delta Z_1^{(v)} \right\} \\ & + \frac{1}{2} \Phi(\bar{r}_2) \left\{ 6\Delta Z_2^{(f)} \left( \left( \frac{L}{a} - 1 \right)^2 + \left( \frac{L}{a} - 2 \right)^2 \right) + \right. \\ & \left. + 6\Delta Z_2^{(fv)} \cdot 4 + 6\Delta Z_2^{(fe)} \cdot 4 \left( \frac{L}{a} - 2 \right) + \right. \\ & \left. + 12\Delta Z_2^{(e)} \left( \frac{L}{a} - 1 \right) + 8\Delta Z_2^{(v)} \right\} - 3kT, (L/b \geq 2). \end{aligned} \quad (7)$$

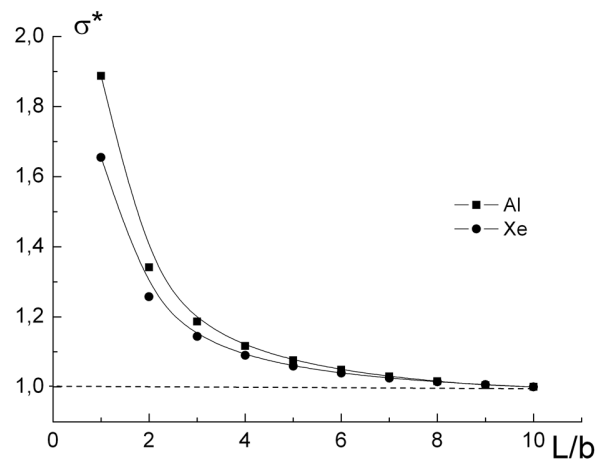
Здесь  $L$  — размер кристалла (длина ребра),  $b$  — период решетки,  $\bar{r}_i$  — радиусы соответствующих координационных сфер (данное выражение соответствует учету двух координационных сфер, т.е.  $i = 1 \div 2$ ),  $\Delta Z_i$  — разности соответствующих координационных чисел для малого объекта и массивной фазы кристалла. Индекс  $f$  соответствует грани кристалла,  $e$  — ребру кристалла,  $v$  — вершине. Поправка  $3kT$  учитывает потерю 6 степеней свободы во внутреннем движении молекул кристаллита, извлеченного из массивного кристалла. Начиная со второго координационного числа, необходимо различать координационные числа отвечающие атому, удаленному от ребер и вершин ( $Z_2^{(f)}$ ), атому, расположенному вблизи ребра ( $Z_2^{(fv)}$ ), и атому вблизи в вершины ( $Z_2^{(fe)}$ ). Следует отметить, что при  $T \rightarrow 0$  К избыточная свободная

энергия совпадает с избыточной полной энергией малого объекта. Таким образом, выражение (7) можно получить, не используя термодинамическую теорию возмущений. Поскольку  $\Delta Z_i < 0$ , то  $\bar{\sigma}(L) \geq \bar{\sigma}_\infty$ , т.е. поверхностное натяжение должно увеличиваться с уменьшением размера кристалла (см. рис. 1). Формула (7) применима при  $L/b \geq 2$ ; случай  $L/b = 1$  рассматривался отдельно. Примечательно, что для кластеров, размер которых меньше периода решетки, поверхностное натяжение начинает уменьшаться с уменьшением их эффективного размера  $R$ , определяемого из условия  $V = (4/3)\pi R^3$ . Для кластеров, меньших элементарной ячейки, условное значение радиуса  $R$  определялось через число атомов  $N$  из соотношения  $N = n_\infty (4/3)\pi R^3$ , где  $n_\infty$  — плотность числа атомов массивной фазы кристаллов. Таким образом, линейная формула Русанова (2) выполняется и в этом случае, по крайней мере, качественно.

Далее, если в соответствии с основными положениями термодинамической теории возмущений, провести усреднение по различным положениям и ориентациям объема, выделенного в массивной фазе кристалла, а также учесть отклонения атомов от равновесных положений, обусловленные тепловым движением, то характер зависимости  $\sigma(L)$  качественно меняется (см. рис. 2) и становится похожим на вид зависимости  $\sigma(R)$  для малых капель. Результаты расчетов параметров  $\sigma_\infty$ ,  $\delta$  и  $K$  для ГЦК кристаллов представлены в таблице (результаты относящиеся к малым каплям см. в нашей работе [10]). Как видно из таблицы, рассчитанное нами значение параметра  $K$  для алюминия на по-



**Рис. 1.** Приведенная удельная свободная энергия  $\sigma^* = \sigma/\sigma_\infty$  идеальных ГЦК-кристаллов как функция их относительного размера  $L/b$ .



**Рис. 2.** Размерная зависимость удельной свободной энергии  $\sigma^* = \sigma/\sigma_\infty$  после усреднения по ансамблям, представленным малыми кристаллами.



рядок превышает экспериментальное значение, полученное Э.Н. Витолем [13]. Это расхождение объясняется следующим образом. В работе [13] исследовались малые объекты размером от 1.5 нм до 40 нм т.е. от 4 до 10 периодов решетки. Таким образом, в указанной работе определялся наклон другого, более пологого участка зависимости  $\sigma(R)$ . Если расчетное значение параметра  $K$  определять для этого же участка, то оно будет хорошо согласовываться с экспериментальным результатом Витоля. Представленные на рис. 1 и 2 результаты согласуются результатами термодинамического анализа поведения среднего поверхностного натяжения кристаллов, проведенного А. И. Русановым. Как отмечается в [4], производная  $\partial\sigma/\partial R$  должна быть отрицательной в том случае, когда энергия ребер и вершин вносит заметный вклад в среднее поверхностное натяжение. В противном же случае эта производная должна изменять знак. Случай, представленный на рис. 1, отвечает ансамблю, состоящему из одинаковых совершенных кристаллов с четко выраженными ребрами и вершинами. Напротив, усреднение соответствует переходу «среднему» малому объекту, структура и форма которого должны заметно отличаться от структуры материнского кристалла. Таким образом, полученные нами результаты

подтверждают вывод А.И. Русанова об инверсии знака производной  $\partial\sigma/\partial R$ .

Для ионных систем, представленных нанокристаллами типа NaCl, полную энергию решетки  $U_{tot}$  кристалла, состоящего из  $N$  молекул или  $2N$  ионов, можно записать в виде:  $U_{tot} = N \cdot U_i$ , где, однако, стоит  $N$ , а не  $2N$ , поскольку при расчете полной энергии решетки мы должны считать каждую взаимодействующую пару только один раз. Таким образом, энергия взаимодействия пар ионов может быть записана в виде:

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} & \text{для пар ближайших соседей,} \\ \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} & \text{для всех прочих пар,} \end{cases} \quad (8)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между произвольными ионами,  $R$  — расстояние между ближайшими соседями,  $\lambda$  и  $\rho$  — параметры отталкивания. После несложных математических преобразований для полной энергии кристаллической решетки, состоящей из  $2N$  ионов и находящихся в состоянии равновесия можно записать:

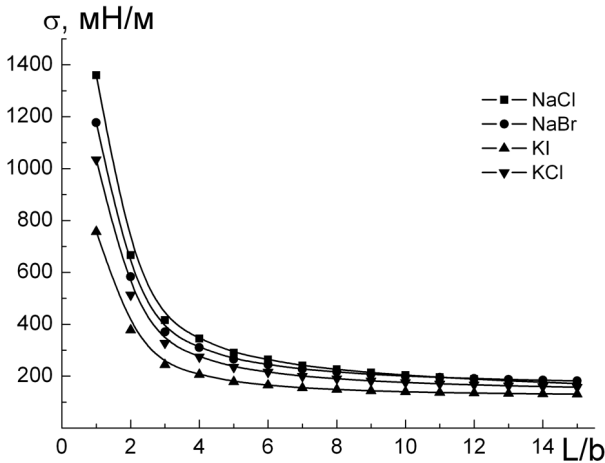
Таблица

Результаты расчетов величин  $\sigma_\infty$ ,  $\delta$  и  $K$  для нанокристаллов инертных газов, металлических частиц и галогенидов щелочных металлов

Вещество	$T, K$	$d, \text{Å}$	$\sigma_\infty, \text{мН/м}$			$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$	
			расчет	экспер.	теорет. [20] <sup>2</sup>	расчет	экспер.
Ne	22	0.71	16,1	5 <sup>1</sup> [18]	20.3	2.7	—
Ar	83	0.90	41,9	14 <sup>1</sup> [18]	44.6	5.8	—
Kr	117	1.06	50,8	17 <sup>1</sup> [18]	54.5	6.6	—
Xe	161	1.23	60,6	19 <sup>1</sup> [18]	64.1	7.2	—
Al	180	0.35	1253	1140[18]	1406	263	25[18]
NaCl	300	0.31	147	116[19]	158,183[15]	34.5	—
NaBr	300	0.37	129	99[19]	138,173[15]	25.8	—
KI	300	0.57	85	79[19]	113,132[15]	11.1	—
KCl	300	0.60	117	99[19]	141,155[15]	17.2	—

<sup>1</sup> Экспериментальные данные относятся к жидкому состоянию;

<sup>2</sup> Теоретические значения относятся к кристаллографической грани {100}



**Рис. 3.** Размерная зависимость удельной свободной энергии  $\sigma$  идеальных кристаллов галогенидов щелочных металлов типа NaCl как функция их относительного размера  $L/b$ .

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right), \quad (9)$$

где  $\alpha$  — постоянная Маделунга для структуры типа хлористого натрия  $\alpha = 1.747565$ ,  $R_0$  — равновесное расстояние. В итоге избыточную свободную энергию определяем следующим соотношением:

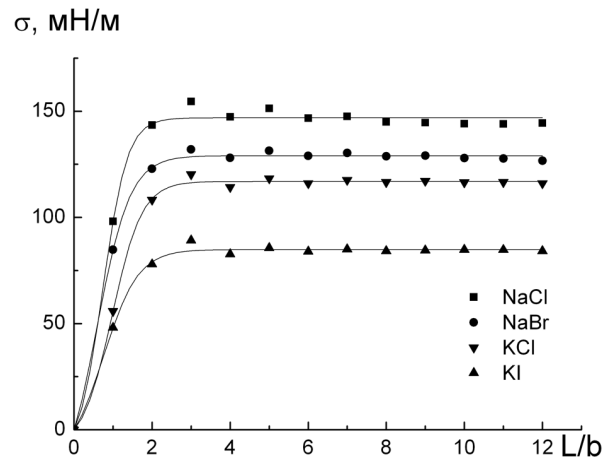
$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} - U_{tot} - 3kT, \quad (10)$$

где поправка  $3kT$ , как уже отмечалось выше, учитывает потерю шести степеней свободы во внутреннем движении молекул нанокристаллов. Параметры для расчета по формулам (8—10) взяты из работы [14]. Результаты расчетов для ионных систем приведены на рис. 3, рассматриваемый случай соответствует идеальному кристаллу. На рис. 4 представлены расчеты после усреднения по ансамблям, представленным малыми кристаллами. Значения  $\sigma_\infty$  для рассматриваемых систем находятся в хорошем согласии с результатами работы [15] (см. таблицу).

Отметим в заключении, что понятие кристалла является физически адекватным лишь при  $L \geq b$ . Очевидно, что данное неравенство определяет границу применимости рассмотренного нами подхода для случая нанокристалла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с полученными нами результатами, за исключением случая идеальных нанокристаллов при низких температурах, размерная зависимость поверхностного натяжения малых объек-



**Рис. 4.** Размерная зависимость удельной свободной энергии  $\sigma$  галогенидов щелочных металлов типа NaCl после усреднения по ансамблям, представленным малыми кристаллами.

тов удовлетворительно описывается формулой Толмена (1), а при малых  $R$  — линейной формулой Русанова (3). Наличие линейного участка на зависимости  $\sigma(R)$ , отвечающего линейной формуле Русанова (3), согласуется с результатами, полученными Т.В. Быковым, А.К. Щекиным [16] на основе метода функционала плотности. Однако, согласно [16] кривая  $\sigma(R)$  должна иметь слабо выраженный максимум. Таким образом, эта теория предсказывает отрицательную величину толменовской длины, если последняя определяется по «хвосту» зависимости  $\sigma(R)$ .

Возможно, метод термодинамической теории возмущений дает усредненную зависимость, не учитывающую некоторых деталей поведения функции  $\sigma(R)$ . На наш взгляд, наибольший интерес представляет выраженный переход от асимптотического значения, отвечающего макроскопической межфазной поверхности к линейному участку, отвечающего формуле Русанова (3). В первом приближении, зависимость  $\sigma$  от  $R$  можно представить в виде:

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & \text{при } R \leq R_c \\ \sigma_\infty, & \text{при } R > R_c \end{cases}, \quad (11)$$

т.е. при радиусах  $R$ , меньших или равных некоторому характерному (критическому) значению  $R_c$ , составляющему от 2 нм до 10 нм, поверхностное натяжение  $\sigma(R)$  описывается линейной формулой Русанова (3), а при  $R > R_c$  практически совпадает с предельным значением  $\sigma_\infty$ , отвечающим  $R \rightarrow \infty$ , т.е. плоской макроскопической границе раздела.

Резкий спад  $\sigma(R)$  при  $R < R_c$  означает, что соответствующий малый объект уже нельзя рассматривать как фазовую частицу. Иными словами, вся частица становится «поверхностной», т.е. не содержит ядра, отвечающего структуре материнской фазы. В работе [17] был сделан вывод о том, что  $R = R_c$  отвечает фазовому переходу, при котором двухфазная гетерогенная система переходит в систему, являющуюся гомогенной с термодинамической точки зрения, но микрогетерогенной на структурном уровне. Как было указано нам Г. А. Мартыновым, характерный радиус  $R_c$  соответствует радиусу корреляционной сферы в жидкостях. Таким образом, поведение термодинамической характеристики — удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma$  как функции радиуса малого объекта предсказывает качественный структурный переход, который можно интерпретировать как специфический фазовый переход, контролируемый не температурой, а размером малого объекта. Очевидно, частными случаями такого рода перехода могут быть полиморфные превращения в нанокристаллах и распад малого объекта.

В заключении следует отменить, что при рассмотрении размерной зависимости поверхностного натяжения малых капель и нанокристаллов на основе термодинамической теории возмущений были заложены различные приближения. Действительно при рассмотрении малой капли ее избыточная свободная энергия находилась как половина энергии взаимодействия объемом  $V_1$  и его окружением в массивной жидкости. При рассмотрении нанокристалла избыточная свободная энергия находилась как разность энергий двух состояний невозмущенного объема кристалла: в первом случае этот объем выделен из массивной фазы, а во втором находится в ней. Очевидно, это приближение является более точным. Однако его применение к малой капле затрудняется тем, что при соответствующих численных расчетах необходимо находить разность двух близких по порядку величины вкладов, что приводит к большой погреш-

ности соответствующих вычислений.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 303.
2. Tolman R.S. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 2. P. 333.
3. Schmelzer J. // J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1986. V. 82. P. 1421.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
5. Байдаков В.Г., Болташев Г.Ш. // Журн. физ.хим., 1995. Т. 69. № 3. С. 515.
6. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160. Issue 2. P. 117.
7. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. // Журн. физ. хим. 2000. Т. 74. № 11 С. 1971.
8. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Muravyev S.D. // Transactions of Joining and Welding Research Institute. (Osaka). 2001. V. 30. P. 293.
9. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Щербаков Л.М. // Расплавы. 2002. № 2 С. 62.
10. Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. // Журн. физ. хим. 2002. Т. 76. № 11 С. 2073.
11. Samsonov V.M., Sdobnyakov N. Yu. // Central European Journal of Physics. 2003. V. 1. P. 344—354.
12. Schiff D. // Computer experiments on liquid metals. 1960. V. 186 № 1. P. 151.
13. Витоль Э.Н. // Коллоидный журнал. 1992. Т. 54. № 3. С. 21.
14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С. 137.
15. Задумкин С.Н., Темкоров А.Н. Изв. Вузов СССР. Физика. 9. 1968.
16. Быков Т.В., Щекин А.К. // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1995.
18. Физические величины. Справочник. М.: Энергия, 1991. С. 335.
19. Хоконов Х.Б. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих в них твердых фазах. — Кишинев: Штиинца, 1974. С. 203.
20. Бенсон Г., Юн К. // Межфазовая граница «газ — твердое тело». М.: Мир, 1970. С. 172—230.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЛОЕВ ИЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2007 В. Н. Семенов<sup>1</sup>, Н. М. Овечкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,

<sup>2</sup> Воронежская государственная медицинская академия имени Н.Н. Бурденко

Поступила в редакцию 8.11.07

Рассмотрен процесс формирования тонких полупроводниковых пленок из координационных соединений. Показано, что, моделируя внутреннюю сферу комплекса, можно управлять составом тонких наноразмерных слоев.

Решение проблемы получения низкоразмерных полупроводниковых тонкопленочных композиций зависит от используемого метода осаждения. Вследствие этого актуальной является разработка метода пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений, что, с одной стороны, позволяет получать недорогие слои высокого качества с контролируемыми свойствами. С другой — моделировать процесс направленного синтеза наноматериалов, который заключается в установлении влияния природы комплексообразователя и лигандов на структурные превращения в системе “комплексное соединение — полупроводник”.

Знание механизма этих превращений дает возможность путем конструирования молекул координационных соединений с определенной донорно-акцепторной связью “комплексообразователь — координируемый атом лиганда” формировать низкоразмерную структуру конкретных полупроводниковых соединений с нужным набором свойств.

Используя такие лиганды как тиомочевина и селеномочевина, можно осаждать полупроводниковые пленки сульфидов [1] и селенидов [2] металлов. Общая схема формирования сульфидов из растворов тиомочевинных координационных соединений представлена на следующей схеме.

Тиомочевинные комплексы являются тем промежуточным звеном, которое определяет механизм роста тонкого слоя при распылении растворов и селективность адгезии слоя к подложкам из различных материалов. В этом смысле координационные соединения играют специфическую роль именно в процессах получения пленок методом распыления растворов.

Полученные таким образом пленки имеют выраженную поликристаллическую структуру. При этом толщина пленок составляет 0,5—10 мкм, а размер кристаллов можно варьировать условиями осаждения и применением различных типов комплексных солей.

Применяя азотсодержащие и фосфорсодержащие лиганды, можно моделировать процесс получения нитридов [3] и фосфидов. То есть, выбирая определенные электродонорные атомы конкретных лигандов, можно синтезировать различные полупроводниковые соединения. В этом случае образование химической связи между комплексообразователем и донорным атомом лиганда обуславливает ослабление прочности связи между этим атомом с соседним атомом в лиганде, что, в свою очередь, способствует разрыву этой связи во внутренней сфере координационного соединения при его термодеструкции (см. схему).

В ходе проведенных исследований было установлено, что процесс превращения комплекса в полупроводниковое соединение является топохимическим. Его механизм определяется природой прекурсоров и, моделируя внутреннюю сферу комплекса, можно управлять свойствами пленок. Это позволило не только найти корреляционную зависимость “комплекс — полупроводник — дефектность — свойства”, но установить природу и концентрацию активных центров, определяющих практически важные свойства.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.В., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Тиомочевинные координационные соединения в процессе

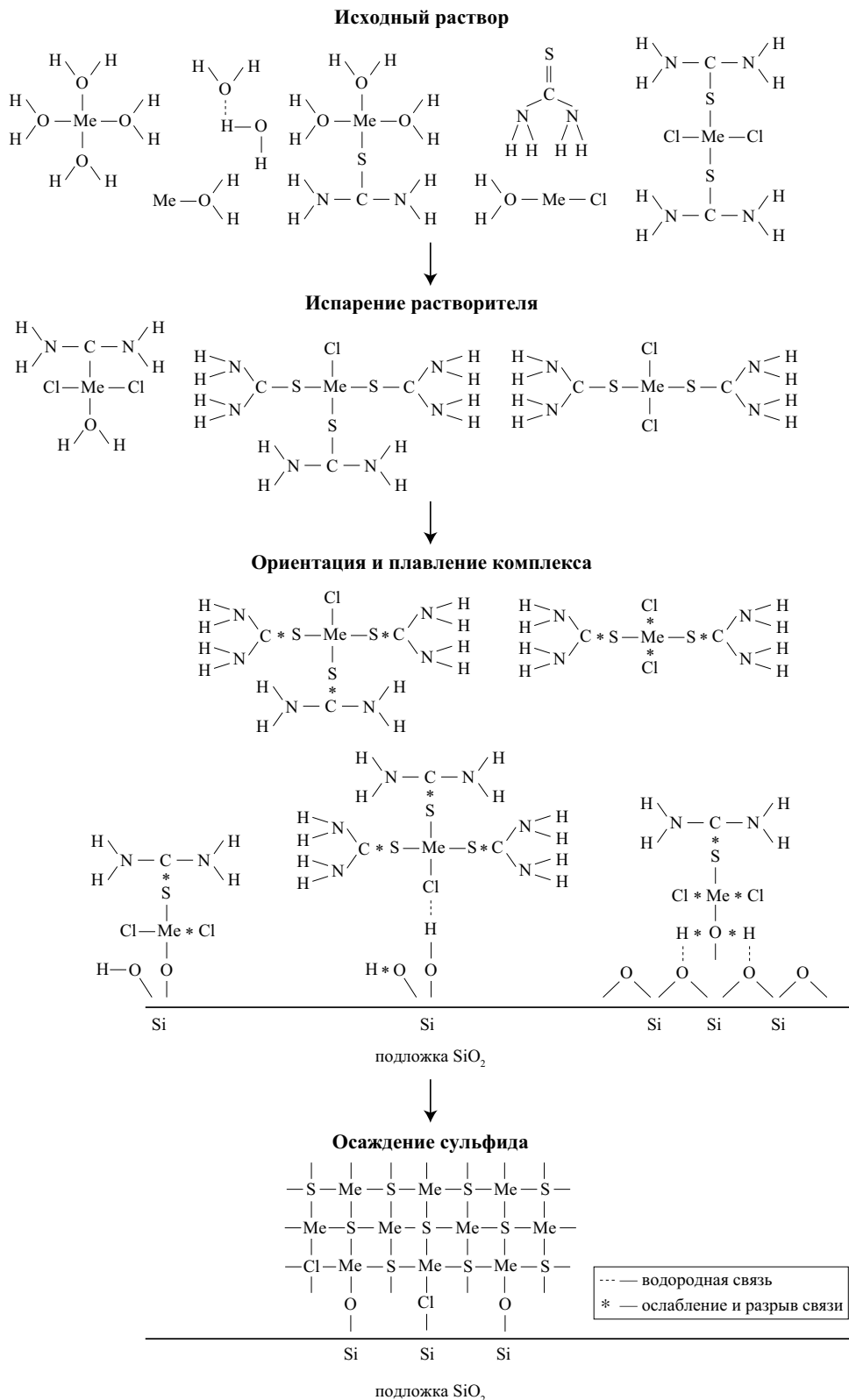
синтеза сульфидов металлов. Химическая промышленность. Т. 80. № 2. 2003. С. 17—26.

2. Меликов Э.Я. Создание основ направленного синтеза оптоэлектронных материалов  $A^{II} B^{VI}$  и разработка на их основе полупроводниковых приборов.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химимических наук. Свердловск. 1988. 863 с.

3. Авербах Е.А., Боднарь Д.М., Семенов В.Н., Яценко О.Б. Способ получения пленок нитрида тантала. А.С. 1313016 СССР от 22.01.1987.

Схема



## СТЕПЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕОДНОРОДНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

© 2007 А. М. Солoduха, Г. С. Григорян

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 23.11.07

Получена и исследована методом импедансной спектроскопии перовскитоподобная керамика составов  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ . Измерения проводились в диапазоне частот  $10^2$  —  $5 \cdot 10^5$  Гц и температурном интервале от 20 до 450 °С. Данные экспериментов были представлены дисперсией электрического модуля и сопоставлялись с результатами расчетов для различных механизмов недебаевской релаксации. Установлены степенные показатели, характерные для самоподобных релаксационных процессов, а также времена релаксации. Показано, что наилучшее совпадение с экспериментом демонстрирует подход Джоншера.

### ВВЕДЕНИЕ

Можно считать установленным фактом то, что степенные законы в частотном и временном представлениях являются общими для описания диэлектрических свойств практически всех материалов. Существование степенных законов подтверждает самоподобный характер физических процессов, поэтому для объяснения диэлектрического отклика все чаще применяются фрактальные понятия.

В работах [1, 2] рассмотрена модель самоподобного процесса релаксации, которая с помощью дробного дифференцирования приводит к выражениям Коула-Коула и Дэвидсона-Коула, причем параметры  $\alpha$  и  $\beta$  напрямую связываются с фрактальной размерностью пространства состояний. Например, для диэлектрической релаксации типа Дэвидсона-Коула основное отличие от модели Дебая заключается в том, что предполагается прерывистый характер взаимодействия диполя с внешним электрическим полем. При этом моменты времени, когда такое взаимодействие существует, распределены по некоторому самоподобному множеству. Тогда параметр  $\beta$  имеет смысл фрактальной размерности множества, на котором статистически распределены моменты времени, ответственные за взаимодействие между элементами физической системы и внешним полем.

Фрактальный подход позволил объяснить появление в выражении для импеданса границы электрод-электролит члена  $(j\omega)^{-\nu}$ , где  $0 < \nu < 1$ . Рассмотрена модель шероховатой поверхности раздела на базе множества Кантора [3]. Шероховатость поверхности моделируется постоянно углубляющимися канавками. На каждом этапе построения фрактала их глубина увеличивается на постоянную величину. Такой границе соответствует самоподобная эквивалентная электрическая цепь, импеданс которой  $Z(\omega) = A(j\omega)^{-\nu}$ , здесь  $A$  — постоянная, а  $\nu = 1 - d$ , где  $d$  есть фрактальная размерность канторова множества.

Аналогичный подход для границ зерен в керамических материалах применен в работе [4], где предложена фрактальная модель граничных областей. Рассмотрение эквивалентной схемы импеданса границ приводит к выражению Дэвидсона-Коула, а фрактальная размерность  $d$  при наличии неоднородного распределения носителей заряда вблизи граничных областей связана с параметром  $\beta$  выражением  $d = 1 + \beta$ .

Целью данной работы явилось определение степенных показателей релаксационных процессов в перовскитоподобных соединениях в виде керамических образцов на основе титаната бария, содержащих неоднородности в виде межкристаллитных границ и пор.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Обобщенная формула для описания релаксационных процессов в комплексном виде для дисперсии диэлектрической проницаемости (формула Гаврильяка-Негами) имеет вид [5]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau)^\gamma]^\delta} \quad (1)$$

где  $\epsilon_\infty$  — диэлектрическая проницаемость при  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\epsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницае-

мость,  $0 \leq \alpha < 1$ ,  $0 < \beta \leq 1$ ,  $0 < \gamma \leq 1$ ,  $0 < \delta \leq 1$  являются параметрами.

Формула носит обобщающий характер, т. к. при условии  $\gamma = \delta = 1$  получаем идеальный дебаевский отклик, при  $\delta = 1$  и  $\gamma = 1 - \alpha$  имеет место случай Коула-Коула, а при  $\gamma = 1$  и  $\delta = \beta$  реализуется случай Дэвидсона-Коула.

В то же время диэлектрическая релаксация во многих случаях подчиняется «универсальному диэлектрическому отклику» Джоншера [6], получившего развитие в работах ряда авторов [5]. В этом случае рассматриваются «элементы постоянной фазы» типа  $(j\omega\tau)^{\nu}$  и выражение (1) преобразуется к виду

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + R(j\omega)}, \quad (2)$$

где функция  $R(j\omega)$  определяется следующими выражениями:

а) для эквивалентной схемы с двумя параллельно соединенными элементами

$$R(j\omega) = (j\omega\tau_1)^m + (j\omega\tau_2)^n; \quad (2a)$$

б) для эквивалентной схемы с двумя последовательно соединенными элементами

$$R(j\omega) = [(j\omega\tau_1)^{-m} + (j\omega\tau_2)^{-n}]^{-1}. \quad (2б)$$

Характерной особенностью данного подхода является наличие двух времен релаксации, которые приводят к одному асимметричному пику диэлектрических потерь.

Из литературы известно, что в параэлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков наблюдается дисперсия диэлектрических свойств, которая может быть связана с термически активированным пространственным зарядом [7]. При этом в керамических образцах макрорелаксаторами могут выступать как объемы кристаллитов, так и их границы. Поэтому выявление особенностей диэлектрической релаксации в таких неоднородных материалах имеет большое значение для понимания происходящих в них процессов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы составы  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ . Синтез образцов проводился по обычной керамической технологии в несколько этапов: подготовка шихты в соответствующих пропорциях исходных компонентов, перемешивание и сушка, прессование заготовок толщиной около 2 мм и диаметром 10 мм, предварительный отжиг (синтез), измельчение, формовка, окончательный отжиг. Исходным материалом

служили порошки промышленного производства марки ч.д.а. Electrodes для электрических измерений получали вжиганием серебряной пасты. Исследования диэлектрических свойств образцов проводился методом импедансной спектроскопии с помощью прибора BM507 «Tesla» в диапазоне частот  $5 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^5$  Гц. Напряженность тестового сигнала не превышала 1.5 В/см. Исходные экспериментальные данные, выраженные через модуль импеданса образца  $Z$ , угол сдвига фаз между током и напряжением  $\varphi$  и циклическую частоту  $\omega$  представлялись в комплексных плоскостях импеданса  $Z^*$ , адмиттанса  $Y^* = 1/Z^*$ , диэлектрического модуля  $M^* = Z^*j\omega C_0$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^* = 1/M^*$ , где  $j$  — мнимая единица,  $C_0$  — геометрическая емкость образца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка результатов эксперимента на компьютере с помощью математического пакета MathCAD показала, что наиболее отчетливо релаксационные пики диэлектрических потерь выражены в представлении электрического модуля.

На рис. 1 в безразмерных координатах представлены зависимости мнимой компоненты электрического модуля от частоты, приведенные к их значениям при частоте релаксации  $f_r$ . В интервале 250—450 °С для всех образцов зависимость наклонов от температуры очень слабая. Цифрами 1—3 обозначены кривые для керамики  $\text{BaTiO}_3$  и твердых растворов  $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$  и  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ . Все данные получены в парафазе. 4 — теоретическая кривая Дебая.

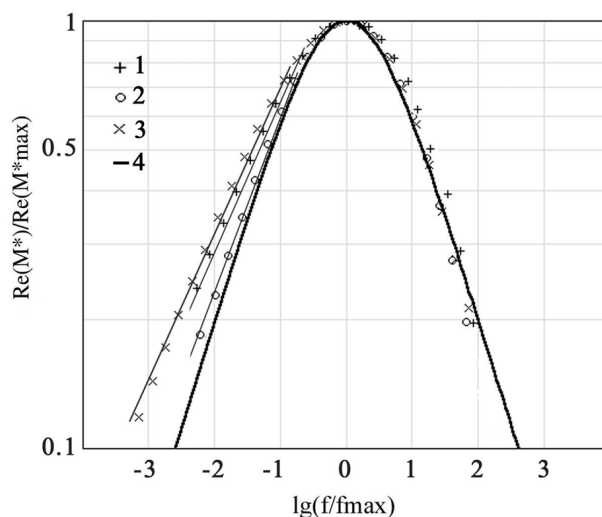
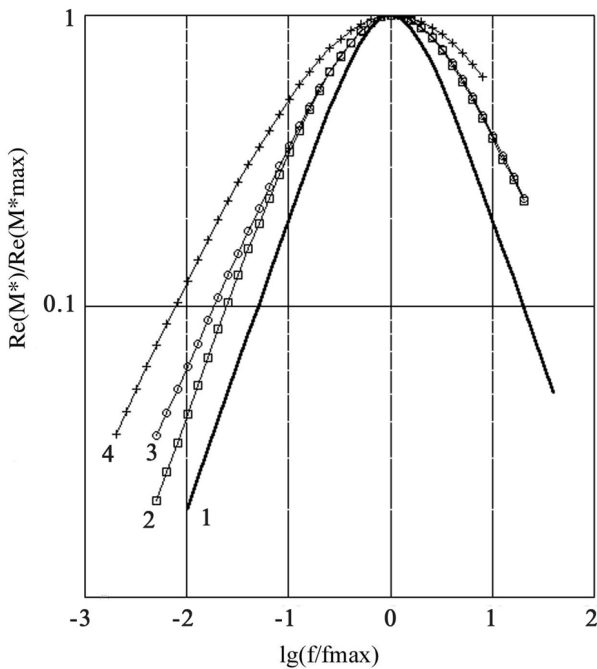


Рис. 1. Приведенная зависимость мнимой части электрического модуля от приведенной частоты: 1 —  $\text{BaTiO}_3$ , 2 —  $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ , 3 —  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ ; 4 — теоретическая кривая Дебая.



**Рис. 2.** Приведенная зависимость теоретических кривых мнимой части электрического модуля от приведенной частоты: 1 — Дебая, 2 — Коула-Коула, 3 — Дэвидсона-Коула, 4 — Гаврильяка-Негами.

вая Дебая. Из рисунка видно, что наклоны левого крыла кривых 1 и 3 заметно отличаются от дебаевского (-1), т.е. они по модулю < 1, и процесс носит фрактальный характер. Кривая 2 близка к дебаевской. В то же время, правые крылья всех кривых близки по наклону к дебаевскому, и, следовательно, симметрия процесса релаксации нарушена.

Таким образом, высокочастотные крылья максимумов  $M''$  совпадают с дебаевской кривой, а низкочастотные имеют меньший наклон. Для решения вопроса о возможном описании данной зависимости в рамках известных эмпирических соотношений Коула-Коула, Дэвидсона-Коула и Гаврильяка-Негами были построены теоретические кривые, представленные на рис. 2, из которого видно, что не одно из соотношений не описывает экспериментальную кривую. Поэтому мы восполь-

зовались формулой (2), которая обобщает предложенные Джоншером зависимости для универсального диэлектрического отклика в случае последовательного и параллельного соединения двух «недебаевских импедансов». Наилучший результат был получен для выражения (2а). Дальнейшие расчеты позволили определить параметры релаксации для исследуемых образцов подгонкой их значений до удовлетворительного совпадения расчетных и экспериментальных кривых. Основные данные приведены в таблице:

	BaTiO <sub>3</sub>	Ba <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> TiO <sub>3</sub>	Ba <sub>0.95</sub> Pb <sub>0.05</sub> TiO <sub>3</sub>
<i>m</i>	0.68	0.76	0.87
<i>n</i>	0.97	0.93	0.98
$\tau_1, 1/c$	$5.37 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$13.8 \cdot 10^{-4}$
$\tau_2, 1/c$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$13.2 \cdot 10^{-4}$

Полученные значения следует отнести к отклику объема зерна, электрическая емкость которого значительно меньше емкости граничных областей, т.к. данные модуля выявляют именно те участки эквивалентной схемы, которые соответствуют наименьшим емкостям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hill R.M., Dissado L.A., Nigmatullin R.R. // J. Phys.: Condens. Matter. — 1991. — V. 3. — P. 9773—9790.
- Нigmatуллин P.P., Рябов Я.Е. // Физика твердого тела. — 1997. — Т. 39, № 1. — С. 101—105.
- Kaplan T., Gray L.J. // Phys. Rev. B. — 1985. — V.32, № 11, — P. 7360—7366.
- Brankovic G., Brankovic Z., Jovic V.D., Varela J.A. // J. Electroceramics. — 2001. — V.7. P. 89—94.
- Nigmatullin R.R., Osokin S.I. and Smith G. // J. Phys.: Condens Matter. — 2003. — V.15. — P. 3481—3503.
- Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids // J. Phys. D: Appl. Phys. — 1999. — V. 32, — R57—R70.
- Bidault O., Goux P., Kchikech M., Belkaoumi M., Maglione M. // Phys. Rev. B. — 1994. — V.49, № 12, — P. 7868—7873.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА НА КРЕМНИИ

© 2007 Е. А. Тутов, В. А. Логачева, А. М. Ховив, Е. Е. Тутов, Д. М. Прибытков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 1.09.07

Окислительным отжигом тонких пленок вольфрама на кремнии сформированы МОП структуры и измерены их высокочастотные вольт-фарадные характеристики. Для нестехиометрических оксидов  $WO_{3-x}$  обнаружены особенности в энергетическом спектре плотности поверхностных состояний.

### ВВЕДЕНИЕ

В микроэлектронной технологии тонкие пленки металлов на кремнии помимо непосредственного применения используются для формирования силицидных или оксидных слоев различного функционального назначения. Исследование процессов образования соответствующих фаз и характеристик межфазных границ является актуальной научной и практической задачей.

Интерес к металлоксидным пленкам и структурам  $Si/MeO_x$  связан в значительной степени с развитием полупроводниковой сенсорики [1]. Для активно изучаемых в качестве сенсорных материалов высших оксидов металлов ( $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ) характерным дефектом является дефицит аниона (кислорода) и наличие катионов металла в более низкой по сравнению со стехиометрической формулой степени окисления, что определяет электронный характер их проводимости.

Свойства тонких пленок могут существенно отличаться от свойств массивного материала. При уменьшении характеристического параметра объекта (размера кристаллита, толщины пленки) до значений, сравнимых с расстоянием туннелирования для электронов, экспериментально наблюдаются структурные аномалии и изменения фазового состояния. Возрастающий вклад поверхностной энергии делает термодинамически возможным и даже выгодным образование фаз с более высокой симметрией при более низких температурах и давлениях. В зависимости от метода получения металлоксидной пленки и последующих воздействий и обработок возможно формирование различных полиморфных модификаций таких оксидов, а также управление концентрацией и преобладающим типом дефектов в них.

Наряду с разнообразными вакуумными и невакуумными методами получения оксидных слоев значительный интерес представляет отжиг в кислородсодержащей атмосфере конденсированных металлических пленок, который отличается простотой и большой технологической гибкостью, а также предоставляет широкие возможности для исследования процессов взаимодействия металл-кислород.

Задача исследования фазо- и дефектообразования в металлоксидных пленках на кремнии имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Первый заключается в получении информации о механизме и электронных процессах, сопровождающих окисление тонких пленок металлов. Второй состоит в возможности управления составом и микроструктурой пленки на стадии формирования вариацией температурных режимов оксидирования металла и сорбционно-десорбционным воздействием. Последний метод в решении задач современного материаловедения фактически становится одним из эффективных инструментов нанотехнологии.

Прямые методы изучения структурно-фазовых характеристик металлоксидных пленок, к которым относится, прежде всего, дифракция рентгеновских лучей, могут быть дополнены измерением вольт-фарадных характеристик гетероструктуры  $Si/MeO_x$ . По отношению к кремнию широкозонные ( $> 3$  eV) металлоксидные полупроводники, толщина которых, как правило, не превышает дебаевской длины экранирования, проявляют себя как диэлектрики, и высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВЧ ВФХ) имеют типичный для структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) вид [2].

Метод ВЧ ВФХ, в отличие от рентгенострук-

турных исследований, может быть применен для изучения параметров оксидов в аморфном состоянии, обладает большей локальностью анализа, дает наглядную информацию об электронных состояниях на межфазной границе кремний/оксид.

В работах [3—6] представлены результаты исследования ВЧ ВФХ структур Si/a-WO<sub>3</sub> со стехиометрическими и кислород-дефицитными аморфными пленками триоксида вольфрама, сформированными вакуумной конденсацией. В последних было обнаружено проявление моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний на гетерогранице кремний-оксид и показана их различная роль в фото- и электрохромном процессах.

Тонкопленочные оксиды металлов могут найти применение в качестве альтернативных диэлектриков для будущих поколений МОП полевых структур в силу более высокой по сравнению с диоксидом кремния величины диэлектрической проницаемости. Для кремниевых МОП структур металлоксидные слои выступают в роли диэлектрика, однако для сенсорных применений таких структур с активным подзатворным оксидом важно иметь возможность выбора материалов с *n*- и *p*-типом проводимости. Некоторые сенсорные свойства оксидов SnO<sub>2</sub> и NiO как модельных металлоксидных полупроводников *n*- и *p*-типа проводимости исследованы в работах [8, 9].

Роль электронных состояний, связанных с дефектами стехиометрии, в функциональных структурах с металлоксидными пленками требует специального изучения.

В настоящей работе приведены результаты исследования ВЧ ВФХ структур металл-оксид-полупроводник (МОП), полученных окислением тонких пленок вольфрама на кремнии.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение пленок вольфрама на подложки монокристаллического кремния осуществлялось в вакуумной установке магнетронным методом напыления. Перед процессом напыления вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления  $2,7 \cdot 10^{-3}$  Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па при токе разряда 0,7 А и напряжении разряда 430 В. Материалом катода служила мишень металлического вольфрама с содержанием примесей не более 0,01 ат.%. Средняя скорость напыления вольфрама была 0,67 нм/с. Толщина пленок вольфрама задавалась временем напыления и составляла 400 нм и 80 нм.

Оксидирование пленок вольфрама проводили

в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода при температурах  $T = 723$  К, 823 К.

Фазовый состав пленок изучали методом рентгено-фазового анализа на дифрактометре ДРОН 3М с медным анодом ( $\lambda = 0,154178$  нм). Микроструктуру и толщину пленок исследовали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе CamScan S4.

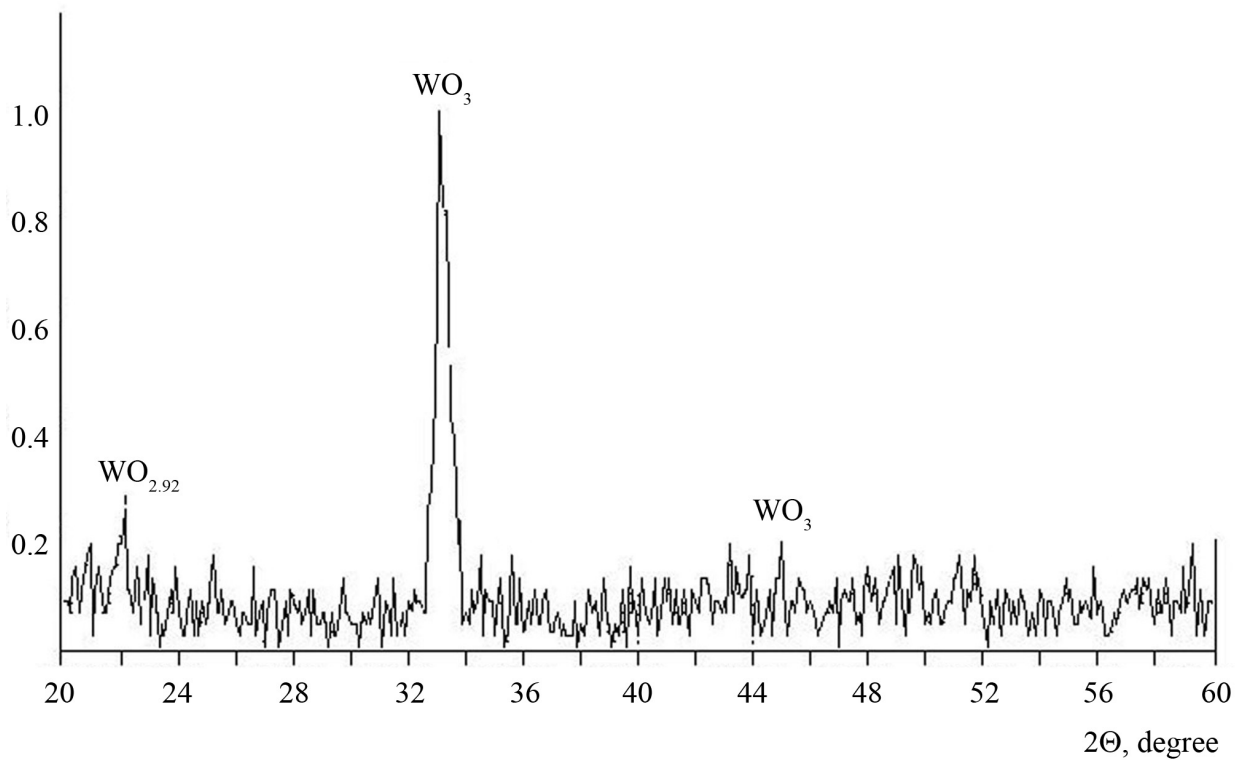
Зарядовые параметры пленок WO<sub>3</sub> определяли из высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) структуры металл — триоксид вольфрама — кремний. Для изготовления гетероструктуры Si/WO<sub>3</sub> использовали полированные кремниевые пластины марки КЭФ-4,5 ориентации (100). Никелевый металлический электрод наносился методом магнетронного напыления через маску с круглыми отверстиями площадью 1 мм<sup>2</sup>. *C-V* кривые снимали в стационарном режиме с помощью автоматизированной установки на базе измерителя иммитансов E7-12 и персонального компьютера (частота тестового сигнала 1 МГц, амплитуда 20 мВ). Все измерения проведены при температуре 295 К.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

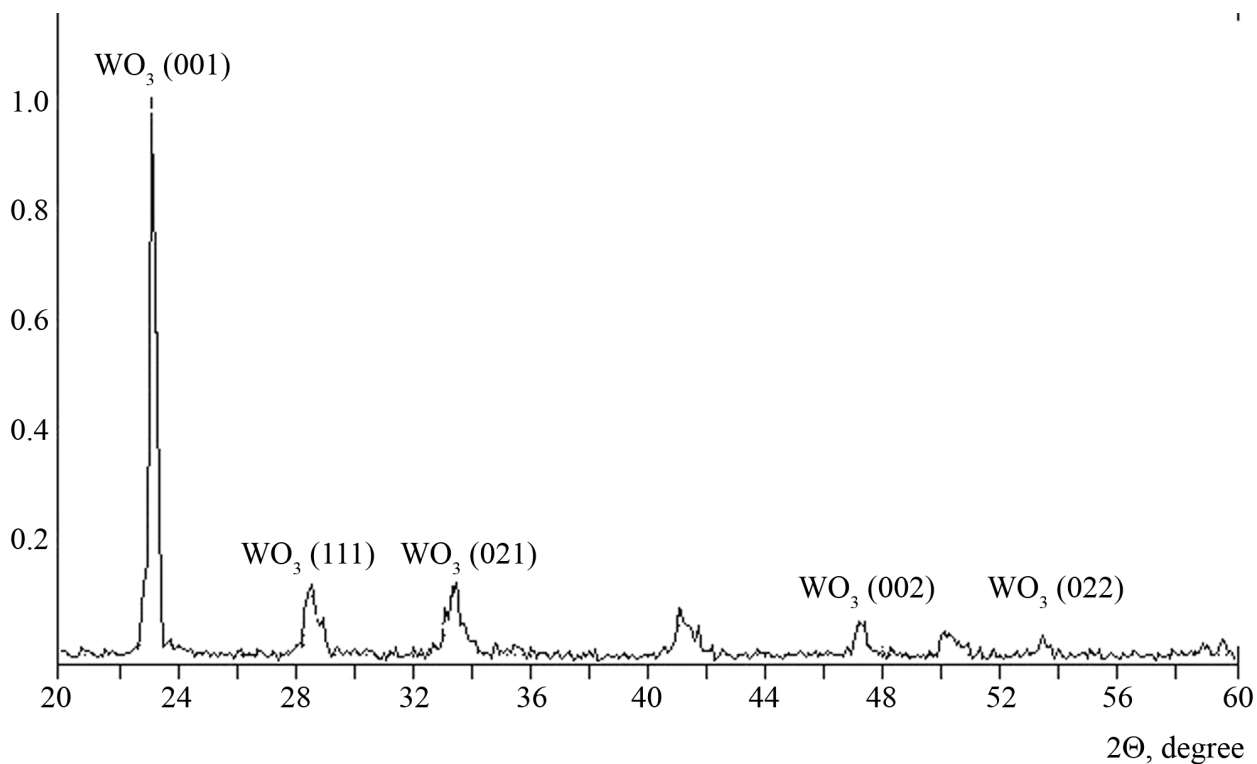
В отличие от вакуумной конденсации аморфного триоксида вольфрама, формирование WO<sub>x</sub> оксидированием пленки металла на кремнии приводит к образованию многофазных слоев поликристаллических оксидов с широким диапазоном локальной нестехиометрии. Тем не менее, ВЧ ВФХ структур Si/WO<sub>x</sub>/Ni имеют большое сходство с ранее изученными, включая особенности в спектре плотности поверхностных состояний. Наблюдаемое для всех структур глубокое неравновесное обеднение при отрицательном смещении объясняется относительно высокой проводимостью оксидов, при которой неосновные носители заряда в кремнии не в состоянии накопиться в достаточном количестве, чтобы возник инверсионный слой.

По данным рентгенофазового анализа, более высокая температура оксидирования металла (823 К) приводит к формированию более симметричных фаз оксида: для толстых пленок — WO<sub>3</sub> тетрагональной модификации с включением моноклинного WO<sub>2,90</sub>, а для тонких — орторомбического WO<sub>3</sub>, термодинамически нестабильного для массивного материала при нормальных условиях, рис. 1, 2.

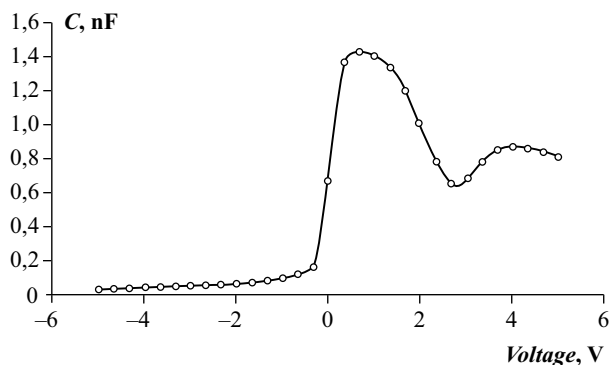
Величина диэлектрической проницаемости для пленок после отжига при  $T = 823$  К вольфрама толщиной 400 нм составила значение  $\epsilon = 35$ , а



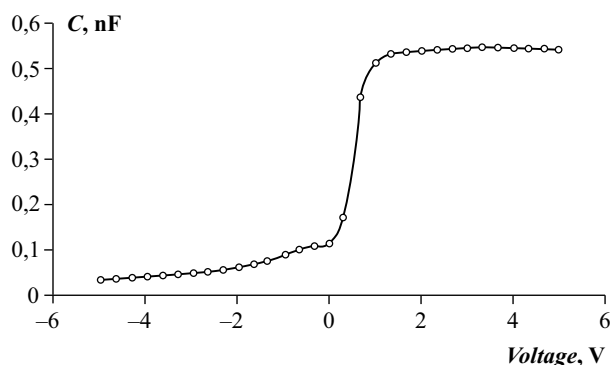
**Рис. 1.** Дифрактограмма пленки оксида вольфрама после термообработки в потоке кислорода при  $T = 823$  К в течение часа вольфрама толщиной 400 нм.



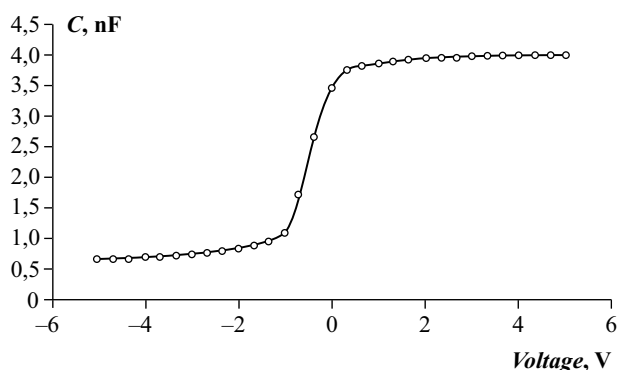
**Рис. 2.** Дифрактограмма пленки оксида вольфрама после термообработки в потоке кислорода при  $T = 823$  К в течение часа вольфрама толщиной 80 нм.



**Рис. 3.** ВЧ ВФХ структуры Si/WO<sub>3(тетр)</sub>. Термообработка при  $T = 823$  К в течение часа пленки вольфрама толщиной 400 нм.



**Рис. 4.** ВЧ ВФХ структуры Si/WO<sub>3(орт)</sub>. Термообработка при  $T = 823$  К в течение часа пленки вольфрама толщиной 80 нм.



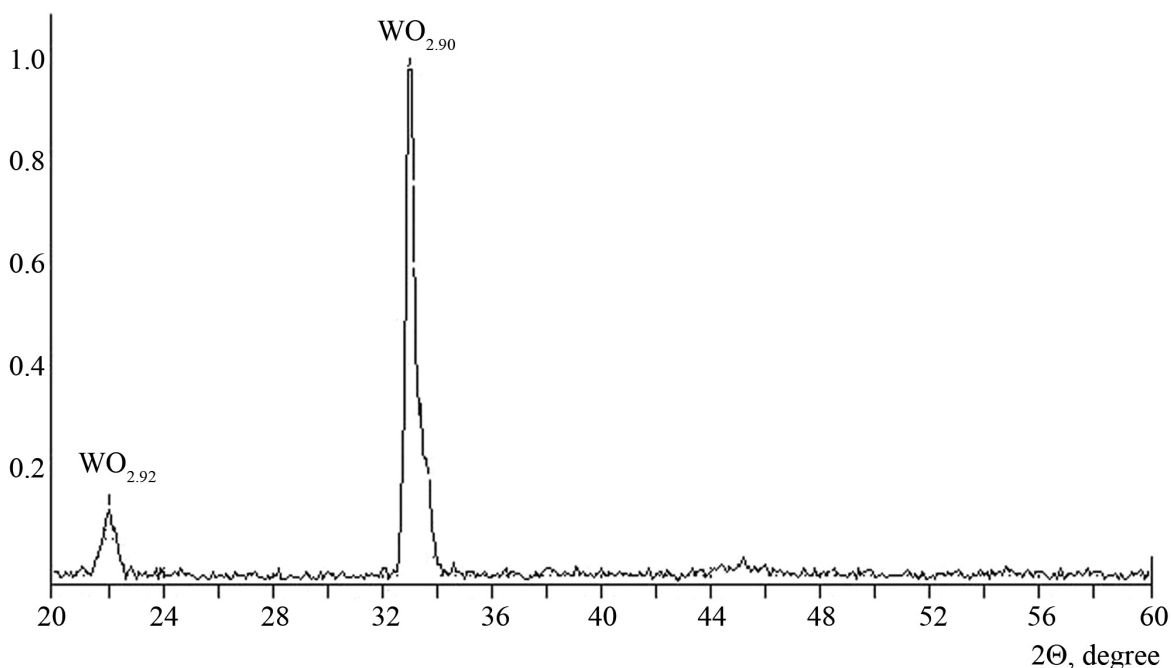
**Рис. 5.** ВЧ ВФХ структуры Si/WO<sub>3(орт)</sub>. Термообработка при  $T = 823$  К в течение 2 часов пленки вольфрама толщиной 80 нм.

тонких пленок (80 нм) —  $\epsilon = 5$ , рис. 3, 4.

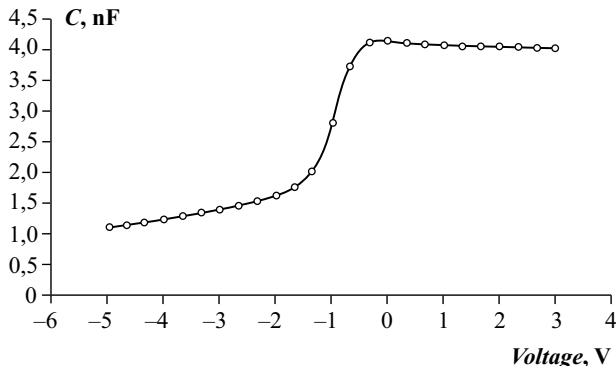
При увеличении времени отжига до двух часов структуры W/Si (толщина металла 80 нм) рост размеров кристаллитов сопровождается возрастанием относительной диэлектрической проницаемости оксида ( $\epsilon = 35$ ), рис. 5.

Более низкая температура отжига пленок вольфрама толщиной 400 нм (723 К) приводит к образованию, в основном, низкосимметричной моноклинной фазы оксида WO<sub>2,90</sub>, рис. 6.

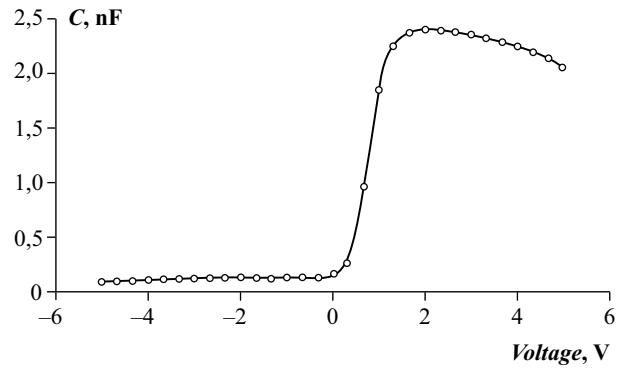
После двухчасового отжига при этой температуре в потоке кислорода формируется пленка оксида вольфрама голубого цвета, в которой, по данным РФА основной фазой является WO<sub>2,90</sub> мо-



**Рис. 6.** Дифрактограмма пленки оксида вольфрама после термообработки в потоке кислорода при  $T = 723$  К в течение часа вольфрама толщиной 400 нм.



**Рис. 7.** ВЧ ВФХ структуры Si/WO<sub>2,90</sub>. Термообработка при  $T = 723$  К в течение 2 часов пленки вольфрама толщиной 400 нм.



**Рис. 8.** ВЧ ВФХ структуры Si/WO<sub>2,90</sub>. Термообработка при  $T = 723$  К в течение 2 часов пленки вольфрама толщиной 80 нм.

ноклинной структуры. Для этого режима относительная диэлектрическая проницаемость толстых пленок достигает величины 200, отличаясь значительным разбросом по поверхности подложки, рис. 7. После отжига в аналогичных условиях структуры Si/W с толщиной металла 80 нм были получены пленки с  $\epsilon = 20$ , рис. 8.

Существенное различие в величине диэлектрической проницаемости для одной и той же моноклинной фазы WO<sub>2,90</sub> для толстых и тонких пленок, окисленных при температуре 723 К, может быть вызвано значительной разницей в размерах кристаллитов, образующих оксид, и характере субструктурного разупорядочения. Режимы синтеза, состав пленок и их диэлектрическая проницаемость представлены в табл. 1.

Обсудим ВФХ МОП структур с пленками смешанного фазового состава (рис. 3). Как отмечалось в работе [2], естественный туннельно-прозрачный

оксидный слой на кремнии стабилизирует параметры гетерограницы полупроводник-диэлектрик и обеспечивает достаточно низкую плотность поверхностных состояний, на фоне которых хорошо проявляются особенности электронной структуры оксидов металлов.

Присутствие в фазе высшего оксида WO<sub>3</sub> ионов вольфрама пониженной степени окисления (W<sup>5+</sup> и/или W<sup>4+</sup>) является характерным электронным дефектом, приводящим к появлению моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний на гетерогранице кремний/оксид. Для полученных при той же температуре окислов более тонких пленок на ВФХ имеется аналогичная особенность, хотя и менее выраженная. Подобный вид ВЧ ВФХ МОП структур наблюдался нами и для нестехиометрических оксидов других металлов (например, олова).

Максимальное значение емкости моноэнер-

Таблица 1

*Условия синтеза, состав и структура кристаллических фаз пленок WO<sub>x</sub> на кремнии и их диэлектрическая проницаемость*

Режим отжига пленки вольфрама в потоке кислорода	Толщина исходной пленки вольфрама, нм	
	80	400
$T = 823$ К, $t = 1$ час	WO <sub>3</sub> (орторомбический) $\epsilon = 5$	WO <sub>3</sub> (тетрагональный) WO <sub>2,90</sub> (моноклинный) $\epsilon = 35$
$T = 823$ К, $t = 2$ часа	WO <sub>3</sub> (орторомбический) $\epsilon = 35$	—
$T = 723$ К, $t = 2$ часа	WO <sub>2,90</sub> (моноклинный) $\epsilon = 20$	WO <sub>2,90</sub> (моноклинный) $\epsilon = 200$

гетических поверхностных состояний, равно  $q^2 N_i / (4kT)$ , где  $q$  — заряд электрона;  $N_i$  — концентрация поверхностных состояний на моноуровне;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура, наблюдается при совпадении уровня Ферми на поверхности кремния с энергетическим положением моноуровня. Определенная из этого выражения концентрация  $N_i$  составляет по порядку величины  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Название “моноуровень” несколько условное, поскольку ширина максимума на ВФХ на половине его высоты более чем на порядок превышает теоретическую величину ( $\sim 4kT/q$ ) термического размытия уровня. Это свидетельствует о достаточно широком энергетическом диапазоне этого “моноуровня”, тем не менее выделяющегося на фоне обычного непрерывного спектра поверхностных состояний.

Отметим тот факт, что для разных методов формирования оксидных слоев МОП структуры имеют близкие зарядовые характеристики границы раздела, что подтверждает наши выводы об определяющей роли начальной стадии образования интерфейса и естественного подслоя оксида кремния.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксидирование вольфрама, осажденного магнетронным способом на подложки монокристаллического кремния, в потоке кислорода при температуре 823 К проходит через образование высокосимметричных фаз (орторомбической и тетрагональной). Понижение температуры отжига на 100 °С приводит к формированию низкосимметричной фазы моноклинного оксида  $\text{WO}_{2,90}$ .

С увеличением продолжительности термического воздействия в окислительной атмосфере формируется оксидная пленка с большим размером кристаллитов.

Кремниевые МОП структуры с поликристаллическими пленками оксида вольфрама отличаются достаточно высоким качеством зарядовых характеристик границы раздела полупроводник/оксид, сопоставимым с параметрами структуры Si/SiO<sub>2</sub>. Величина диэлектрической проницаемости оксида вольфрама в зависимости от характера субструктурного упорядочения может меняться в

широких пределах, достигая значения двухста.

ВЧ ВФХ МОП структуры с неоднородными пленками оксида вольфрама имеют типичный максимум в спектральной плотности поверхностных состояний, связанный с определенным структурным и электронным дефектом ( $\text{WO}_{3-x}$ ). Плотность этих состояний имеет величину порядка  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта Президента РФ для молодых российских ученых (грант МК-407.2007.3).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцев М.Н., Гасков А.М. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 10. С. 1019—1038.
2. Тутов Е.А., Бормонттов Е.Н. Метод высокочастотных вольт-фарадных характеристик в исследованиях сенсорных гетероструктур // Полупроводниковые гетероструктуры: сб. науч. тр. / Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж, 2005. С. 81—95.
3. Кукуев В.И., Тутов Е.А., Лесовой М.В., Кололова Л.Ф., Шевцова Н.Ф., Разумовская И.В. Поверхностные состояния и заряд в МДП-структуре с пленкой триоксида вольфрама // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 11. С. 87—92.
4. Кукуев В.И., Тутов Е.А., Домашевская Э.П., Яновская М.И., Обвинцева И.Е., Веневцев Ю.Н. Управление плотностью эффективного поверхностного заряда в МДП структуре с пленкой триоксида вольфрама // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 1957—1961.
5. Тутов Е.А., Кукуев В.И., Баев А.А., Бормонттов Е.Н., Домашевская Э.П. Электронные процессы в гетероструктуре  $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$  при электро- и фотохромизме // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 7. С. 117—124.
6. Tutov E.A., Baev A.A. Charge transfer processes in heterostructure  $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$  during electro- and photochromism // Applied Surface Science. 1995. V. 90. P. 303—308.
7. Ховив А.М., Лукин А.Н., Логачева В.А., Касаткина Е.В., Бобрешов И.В., Рябцев С.В. Особенности структуры края собственного поглощения пленок олова, оксидированных в потоке кислорода // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 1. С. 89—97.
8. Рябцев С.В., Тутов Е.А., Лукин А.Н., Шапошник А.В. Исследование механизмов сенсублизации допированных газовых сенсоров // Сенсор. 2001. № 1. С. 26—30.
9. Рябцев С.В., Тутов Е.А., Бормонттов Е.Н., Шапошник А.В., Иванов А.В. Взаимодействие металлических наночастиц с полупроводником в поверхностно-легированных газовых сенсорах // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 869—873.

## СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

© 2007 Е. В. Якубович<sup>1</sup>, Е. В. Макшина<sup>2</sup>, Б. В. Романовский<sup>2</sup>,  
Г. П. Муравьева<sup>2</sup>, В. А. Кецко<sup>1</sup>, Н. Н. Олейников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва,

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию: 07.12.2007

Была проанализирована возможность каталитического применения сложных аниондефицитных перовскитов состава  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в процессе окисления метанола. Наивысшая каталитическая активность  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = La, Nd, Sm) была обнаружена для твердого раствора в температурном интервале 230—250 °С.

Аниондефицитные перовскиты типа  $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_{3-\delta}$  (где Ln — редкоземельный элемент, Me — щелочноземельный металл, В — переходный металл), характеризующиеся высокой электронно-ионной проводимостью, интенсивно исследуются в настоящее время в связи с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах [1—2]. Особый интерес вызывает возможность использования аниондефицитных перовскитов в качестве кислородопроводящих керамических мембран в процессах конверсии природного углеводородного сырья [3—6], а также в качестве катализаторов в процессах окисления [7—8] и восстановления [9] субстратов различной природы.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что оптимальным сочетанием функциональных свойств (кислородная проводимость и каталитическая активность) в указанных процессах характеризуются твердые растворы состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , где  $x \approx 0.4$  и  $y \approx 0.2$  [5—9]. В тоже время практически отсутствуют работы, посвященные анализу возможности использования в качестве катализаторов оксидных аниондефицитных перовскитов, содержащих в А-подрешетке помимо ионов лантана, ионов других РЗЭ.

В связи с этим цель работы — синтез и исследование каталитической активности твердых растворов состава  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в процессе окисления метилового спирта.

Выбор твердых растворов указанного состава в качестве объектов исследования был обоснован, исходя из расчетов фактора толерантности для перовскитных материалов [10], на основании которых было установлено, что выбранные в работе аниондефицитные кобальтиты, содержащие в А-подрешетке ионы La, Pr, Nd, Sm, Eu, более устойчивы по сравнению с кобальтитами, содержащими в А-подрешетке ионы других редкоземельных элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы состава  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) были синтезированы керамическим методом. В качестве исходных веществ в работе использовались кристаллогидраты нитратов  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а также  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  квалификации не ниже «ч.д.а.».

С целью установления содержания оксида металла в используемых реагентах для исходных веществ был проведен термогравиметрический анализ. Далее приготовленную из исходных компонентов стехиометрическую смесь растворяли в разбавленной азотной кислоте. Таким образом, получали раствор, который впоследствии упаривали в фарфоровой чашке на газовой горелке при постоянном перемешивании. После прекращения выделения газа твердый остаток прокаливали в тигле при 500 °С. Полученный прекурсор подвергали механоактивационному помолу в планетарной мельнице (фирма FRITSCH, Германия) в течение

30 минут с промежуточным отжигом при 850 °С (1 час).

Последующий синтез таблетированных образцов ( $\varnothing = 8$  мм,  $m = 0,3$  г) проводили в муфельной печи с выдержкой при 1000, 1100, 1150, 1175 и 1200 °С (3 часа) и медленным охлаждением (5 °/мин) после их синтеза.

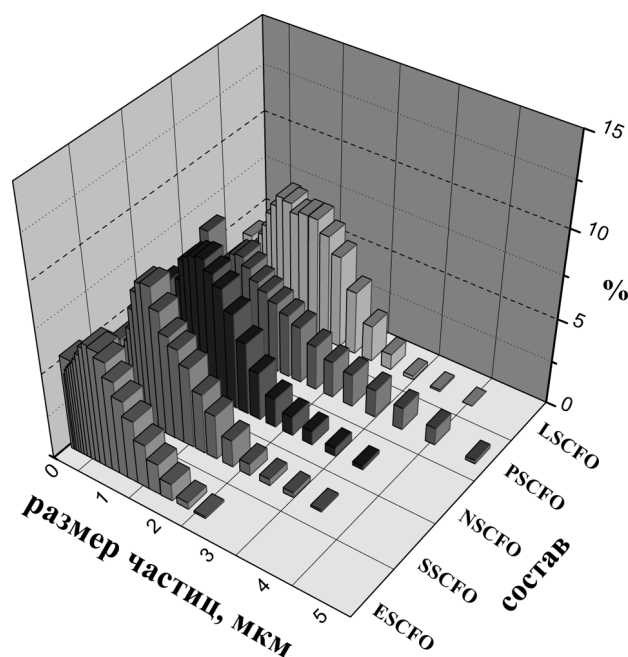
РФА поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М и камеры-монокроматора Гинье де-Вольфа. Для фазового анализа образцов использовали базу данных JCPDS-PDF2, а для расчета рентгенограмм, индирования и уточнения параметров элементарных ячеек — пакет программ Powder-2 и WINXPOWER.

Распределение частиц по размерам образцов после помола в планетарной мельнице анализировали методом динамического светорассеяния с помощью лазерных анализаторов Fritsch Analysette-22 и Microtrac UPA-150. Измерения проводили на порошкообразных образцах, предварительно диспергированных с помощью ультразвукового воздействия в этаноле.

Каталитическую активность аниондефицитных кобальтитов характеризовали по степени превращения метанола в реакции окисления при 200—250 °С. Реакцию проводили в проточном реакторе с барботажной подачей  $\text{CH}_3\text{OH}$  в токе воздуха. Продукты превращения анализировали на хроматографе М-3700 с пламенно-ионизационным детектором; запись и обработку информации проводили с использованием программно-аппаратного комплекса “Экохром”.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных рентгенофазового анализа, однофазные образцы состава  $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , где Ln = La, Pr, Nd, Sm были получены уже после отжига при температуре 1000 °С в течение 3 часов. Таким образом, использование предложенной методики (двукратный помол прекурсора в планетарной мельнице до и после отжига при 850 °С) позволило снизить температуру синтеза на 150—200 °С, а его продолжительность сократить до трех часов (вместо используемого ранее суточного отжига). Следовательно, механоактивация, используемая нами для получения кобальтитов, способствовала улучшению однородности смеси, ускорению и повышению глубины протекания гетерогенной реакции. В то же время синтезированный образец состава  $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  содержал небольшое количество примесной фазы даже после отжига при температуре 1200 °С в течение 6 часов.



**Рис. 1.** Изменение распределения частиц твердых растворов замещения состава  $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = La(LSCFO), Pr(PSCFO), Nd(NSCFO), Sm(SSCFO) и Eu(ESCFO)) по размеру после помола в планетарной мельнице в течение 30 минут.

Исследование микроморфологии образцов (рис. 1) показало, что независимо от температуры синтеза перовскитов после помола размер частиц составлял 0,2—4,0 мкм.

Анализ распределения показал, что полученные порошки характеризуются достаточно однородным средним размером агрегатов (табл. 1), находящимся в пределах 0,87—1,28 мкм.

Эффективная поверхность (табл. 1) была оценена из геометрических размеров частиц исходя из рентгеновской плотности материала.

Таблица 1  
Средний размер частиц после помола в планетарной мельнице

Состав	Средний размер частиц, мкм	Эффективная поверхность, м <sup>2</sup> /г
LSCFO	1,28±0,03	0,59±0.05
PSCFO	0,91±0,08	0,42±0.05
NSCFO	1,04±0,03	0,48±0.05
SSCFO	0,93± 0,06	0,42±0.05
ESCFO	0,87±0,05	0,41±0.05



Из рис. 2 видно, что при температуре 200 °С конверсия метилового спирта в присутствии  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) составляет величину порядка 2—5 %. При повышении температуры до 230 °С скорость процесса окисления спирта в присутствии  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Nd, Sm) возрастает (конверсия метилового спирта достигает величины 90—95 %). В тоже время при указанной температуре каталитическая активность  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = Pr, Eu) повышается незначительно: степень превращения не превышает 15—17 %. И, наконец, при 250 °С происходит практически полная конверсия метилового спирта до углекислого газа и воды.

Анализируя полученные результаты и сопоставляя их с литературными данными необходимо отметить следующее: в исследованном температурном интервале процессы кислородного обмена в исследуемых материалах протекают с невысокой скоростью (подвижность кислорода в аниондефицитных перовскитах возрастает начиная с температур 550—650 °С) [11]. Следовательно, различия в каталитической активности материалов в интервале температур 200—250 °С в процессах окисления метилового спирта нельзя, по-видимому, интерпретировать различиями в подвижности решеточного кислорода, на возможность участия которого указывал Боресков [12].

Различия в каталитической активности материалов в указанных процессах в первую очередь связаны, по-видимому, с особенностями свойств иона редкоземельного элемента, входящего в кристаллическую решетку перовскитов. По-видимому, в интервале температур от 200 до 250 °С происходит существенное изменение поверхности материала, а также, вероятно, возникновения *p*-типа электронной проводимости, а, как известно из литературы, перовскитоподобные материалы с преобладающим *p*-типом электронной проводимости проявляют более высокие каталитические свойства. Однако высказанное предположение требует дальнейшей детальной проверки.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены данные о каталитической активности твердых растворов состава  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в реакции окисления метилового спирта. Впервые установлено, что наиболее высокой каталитической активностью в интервале температур 230—250 °С характеризуются твердые растворы  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln = La, Nd, Sm).

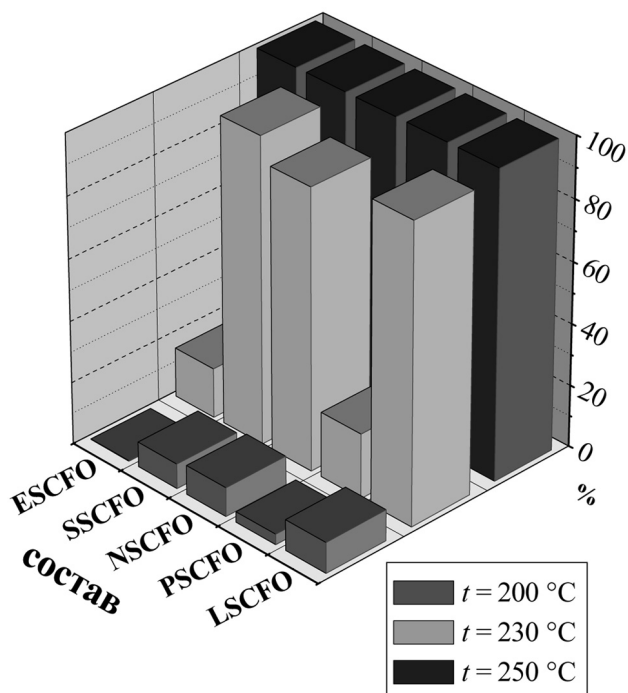


Рис. 2. Зависимости величины общей конверсии метилового спирта от температуры и состава перовскитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O. // Solid State Ionics. 1999. V. 117. P. 277.
2. Fukunaga H., Koyama M., Takahashi N. et. al. Solid State Ionics. 2000. V. 132. P. 279.
3. Nisancioglu K., Gur T.M. // J. Solid State Ionics. 1994. V. 72. P. 199.
4. Hombo J., Matsumoto Y., Kawano T. // J. Solid State Chem. 1990. V. 84. № 1. P. 138.
5. Teoraka Y., Zhang H.M., Yamazoe N. // Chem. Lett. 1985. № 11. P. 1367.
6. Tenelshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // Applied Catalysis A. 1995. V. 130. P. 195.
7. Sherman J.Xu., Thomson W.J. // AIChE J. Ceramics Processing 1997. V. 43. P. 2731.
8. Maiya P.S., Balachndran U., Dusek J.T. et.al. // Solid State Ionics. 1997. V. 99. № 1—2. P. 1.
9. Дедов А.Г., Кецко В.А., Локтев А.С. и др. // Химическая технология 2006. № 7. С. 24.
10. Kulażyński M., Radomyski B., Trawczyński J., Walendziewsk J. Decomposition of Nitrogen Oxide on Cu-zeolite and Perovskite Catalysts. EuropaCat-II. 1995. P. 296.
11. Якубович Е.В. Синтез и функциональные характеристики твердых растворов  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) // Дисс. на соиск. уч.ст. канд. хим. наук. Москва. 2005.
12. Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 5. С. 1020—1033.